Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1960.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

158050-60

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTIÈME.

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1960.

TABLES SEMESTRIELLES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1960

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 MAI 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **JEAN LECOMTE** signale la présence de M. **GORDON BRIMS BLACK MC IVOR SUTHERLAND**, Directeur du « National physical laboratory » de Grande-Bretagne. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale que Mme PAUL BERTRAND, veuve de M. Paul Bertrand, professeur de paléobotanique du Muséum et belle-fille de **CHARLES-EUGÈNE BERTRAND**, qui fut Correspondant de l'Académie, a fait don aux Archives de l'Académie de documents iconographiques, imprimés et manuscrits concernant les travaux de ces deux savants et leurs relations avec les spécialistes contemporains, documents qui sont susceptibles d'illustrer l'histoire des progrès de la botanique en France pendant la première partie de ce siècle et la fin du précédent.

M. le Ministre de l'Éducation Nationale invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à chacune des deux places de Membre titulaire du Bureau des Longitudes, vacantes par la mort de l'Amiral *Georges Durand-Viel* et de M. *Jean Cabannes*.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

M. **JEAN LAVAL** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Jean Cabannes*.

L'Académie est informée :

— du Colloque de la SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE, qui aura lieu à Toulouse, du 21 au 23 mai 1960;

— du premier CONGRÈS INTERNATIONAL D'HISTOCHIMIE ET DE CYTOCHIMIE, qui se tiendra à Paris, du 28 août au 3 septembre 1960.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° M. ARKHANGUELSKY. *El equilibrio de la superficie de los oceanos.*

2° HENRY SEMAT. *Introduction à la physique atomique et nucléaire.* Troisième édition revue et augmentée de l'*Introduction à la physique nucléaire.* Traduction par CHANTAL SHAFROTH.

3° Tables de Constantes et Données numériques. 8. *Constantes sélectionnées. Potentiels d'oxydo-réduction*, par GASTON CHARLOT, Mlle DENISE BÉZIER et Mme J. COURTOT.

4° Commissariat à l'énergie atomique. *Synthèse de l'acide cystéique et de la taurine à partir du sulfate dans l'œuf embryonné de poule*, par FRANÇOIS CHAPEVILLE (Thèse, Paris).

5° id. *Recherches expérimentales sur une transformation du quartz*, par GUY MAYER (Thèse, Paris).

6° *A Note on some Lavoisiereana in the « Journal de Paris »*, by DENIS DUVEEN and ROGER HAHN.

7° *Membership, legislation and publications through* 86*th Congress*, 1*st session of the Joint Committee on atomic energy Congress of the United States.*

8° *Annual report to Congress of the Atomic energy Commission for* 1959.

Il signale également plusieurs Ouvrages multicopiés :

— École normale supérieure. Séminaire C. Chevalley. 3e année : 1958-1959. *Variétés de Picard.*

— Faculté des sciences de Paris. Séminaire P. Dubreil, M.-L. Dubreil-Jacotin et C. Pisot. 12e année : 1958-1959. *Algèbre et théorie des nombres.* Fascicules 1 et 2. (Exposés 1 à 28.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

IMMUNOLOGIE. — *Vaccination antipoliomyélitique et vaccination antidiphtérique. Résultats respectifs. Étude comparative.* Note de M. **Gaston Ramon**.

Le 13 avril 1955, au lendemain même de l'annonce des résultats enregistrés aux États-Unis au cours d'essais pratiqués en 1954, au moyen du vaccin antipoliomyélitique de Salk, nous présentions devant l'Académie une Note [1] dans laquelle nous rappelions que ce vaccin repose sur le même principe que les anatoxines diphtérique, tétanique, etc. et les vaccins anavirulents, principe qui consiste à inactiver les toxines, les bactéries, les ultravirus, dans leur pouvoir pathogène, tout en leur conservant leurs qualités immunogènes.

Cependant, dans cette Note ainsi que dans diverses publications [2], nous n'hésitions pas à tempérer l'enthousiasme qui s'était emparé subitement des populations et des milieux médicaux des États-Unis et d'autres pays; *nous incitions à la prudence et à la patience.* Nous précisions que la transformation du virus poliomyélitique en vaccin (anavirus), grâce à l'action du formol et de la chaleur est une opération délicate : « Si, écrivions-nous, on dépasse la dose de formol on risque d'altérer les qualités immunogènes du vaccin; si la dose est trop faible, alors le virus ne sera pas totalement inactivé dans sa virulence, le vaccin obtenu ne sera pas utilisable, il pourrait contenir des éléments de virus ayant gardé leur virulence originelle et entraîner ainsi des incidents de vaccination ».

Le jour même où ces précisions et ces avertissements étaient donnés dans une « Revue médicale » [3], il était signalé, dans la presse quotidienne d'information, les premiers accidents survenus à l'occasion des vaccinations antipoliomyélitiques pratiquées aux États-Unis. Il y eut ainsi 204 cas de poliomyélite en relation avec ces vaccinations. C'est à l'inobservance des règles que nous avions formulées et maintes fois rappelées [4] qu'on devait rapporter les accidents constatés aux États-Unis, dès l'application généralisée et, à notre avis, trop précipitée du vaccin du type Salk [5].

Depuis lors, ont été établies des normes de contrôle de l'innocuité, plus sévères. Jusqu'ici, les accidents survenus en 1955 ne se sont pas renouvelés et ils ne se renouvelleront pas pour autant que ces normes seront respectées.

Si l'on peut, dans ces conditions, affirmer l'*innocuité* du vaccin anti-

poliomyélitique constitué par des virus totalement inactivés dans leur vitalité et leur virulence, au moyen du formol et de la chaleur ménagée, en est-il de même de l'*efficacité* ? Celle-ci avait été proclamée le 12 avril 1955, aux États-Unis. Elle était basée sur les résultats obtenus dans des essais effectués au moyen d'une ou de deux injections seulement du vaccin de Salk; dans la suite, on devait bien vite se rendre compte qu'elle n'est que relative et disparate ([6]).

Le taux des anticorps enregistrés est, en effet, très variable d'un essai à l'autre. De plus, s'il est élevé à l'égard d'un type de virus, il est parfois beaucoup plus faible et même nul en ce qui concerne les deux autres types.

En regard de la maladie elle-même, l'efficacité se montre également très variable. Selon les auteurs, la morbidité poliomyélitique est, chez les vaccinés, de deux à dix fois moindre que chez les non vaccinés. Dans certains cas, la différence est nulle. Ainsi Payne (de l'Organisation Mondiale de la Santé) a signalé ([7]) qu'Israël a subi, en 1958, une épidémie de plusieurs centaines de cas, laquelle avait atteint presque autant les sujets vaccinés au moyen du vaccin et de la technique de Salk que les non vaccinés. Trois doses, ajoute Payne, mais certainement pas deux doses, ont peut-être eu un effet légèrement « bénéfique »; il indique, en outre, qu'au cours de l'épidémie de Détroit il y a eu un nombre important d'enfants atteints parmi les vaccinés.

Une constatation singulière et quelque peu paradoxale a été faite en 1959 dans les pays comme les États-Unis, le Canada, dans lesquels la vaccination est très largement répandue. Aux États-Unis, à partir de l'année 1955 durant laquelle la vaccination n'avait été pratiquée que d'une façon limitée (en raison des accidents survenus), la morbidité poliomyélitique avait commencé à diminuer, cette réduction continua en 1956 et 1957. Mais déjà en 1958 on a enregistré *une légère recrudescence de la poliomyélite* et, en 1959, le nombre des cas a doublé par rapport à 1958. Or, d'après Burney ([5]) on estimait en 1959 qu'en l'espace de quatre ans, 68 millions d'individus avaient été vaccinés complètement (trois doses de vaccin Salk) et 18 millions incomplètement.

Au Canada, ainsi que le montre le tableau ci-après, en 1954 (avant les

Années.	Cas.	Décès.	Années.	Cas.	Décès.
1954.........	2 390	157	1958.........	323	26
1955.........	1 021	36	1958 (9 mois).	156	15
1956.........	607	51	1959 (9 mois).	1 082	85
1957.........	273	26			

tout premiers essais de vaccination), on enregistra 2 390 cas de poliomyélite et 1021 en 1955 alors que l'application de la vaccination était à peine commencée. Dans les années suivantes, les vaccinations furent systématiquement pratiquées. La morbidité poliomyélitique diminua progressivement : 607 cas en 1956, 273 en 1957, 323 en 1958. On était donc tenté

d'attribuer ce déclin de la poliomyélite à la vaccination. Mais en 1959, alors que plus de 20 millions de doses de vaccin ont été délivrées depuis 1955 et que la majorité des enfants a été vaccinée ainsi qu'une certaine proportion d'adultes, on assiste à une recrudescence brusque de la poliomyélite : jusqu'à fin septembre, 1082 cas et 85 morts contre 156 cas et 15 morts pendant la même période de 1958, soit cinq fois plus de cas et de morts en 1959 qu'en 1958 (9).

Toute proportion gardée, on assiste en France à un phénomène analogue. En 1957, avant que la pratique de la vaccination au moyen du vaccin français prenne quelque ampleur, il y eut plus de 4 000 cas (la moyenne annuelle était jusque-là comprise entre 1500 et 2 000 cas); en 1958, il n'y eut que 1 632 cas. En 1959 on a enregistré 2 559 cas et déjà pendant les 10 premières semaines de 1960, 315 cas de poliomyélite ont été notifiés contre 170 durant les 10 premières semaines de 1959. Mais, à vrai dire, le nombre des vaccinés est encore trop peu important en France et les fluctuations épidémiques sont telles qu'on ne peut tirer de ces chiffres quelques conséquences.

Aux États-Unis, on commence à s'inquiéter de la recrudescence de la morbidité et de la mortalité poliomyélitiques en dépit de la pratique de plus en plus étendue de la vaccination; on s'interroge sur ses causes. On accuse l'apparition de souches de virus plus virulentes; peut-être faudrait-il voir là une réaction des virus à l'égard des phénomènes immunitaires qu'entraîne la vaccination, réaction analogue à la résistance des microbes aux antibiotiques; nous avons émis naguère une hypothèse semblable en ce qui concerne les virus aphteux. On invoque des facteurs raciaux et sociaux; la poliomyélite est aux États-Unis plus fréquente chez les noirs, la proportion des vaccinés étant relativement faible chez ces derniers. Mais pareille explication ne vaut pas pour le Canada. On incrimine aussi une diminution de la valeur antigène et immunogène des vaccins; par crainte des accidents analogues à ceux de 1955, des laboratoires américains auraient tendance à assurer l'innocuité aux dépens de l'efficacité. Salk lui-même, dans un travail récent (10), a déclaré que l'insuffisance qualitative des vaccins pouvait expliquer l'apparition de la poliomyélite paralytique chez des personnes ayant reçu les trois injections conventionnelles. Pour remédier à cette insuffisance, Salk préconise une quatrième injection de vaccin jusqu'à ce que, dit-il, les laboratoires « industriels » puissent produire un vaccin aussi puissant que celui qu'il prépare dans son propre laboratoire. Ferons-nous remarquer qu'en 1955, une ou deux injections de vaccin étaient considérées comme suffisantes pour assurer l'efficacité de la vaccination antipoliomyélitique.

Fort de l'expérience acquise au cours de plus de 35 années de recherches concernant l'immunisation au moyen des anatoxines diphtérique, tétanique, etc. et des vaccins associés, *nous avons sans cesse recommandé, depuis* 1955, *dans nos publications, l'amélioration du vaccin antipoliomyé-*

litique dans ses qualités immunogènes et le perfectionnement de la vaccination dans sa technique ([11]).

Rappelons que, dès les premiers essais de *vaccination antidiphtérique* effectués d'abord en France à partir de 1923, il était démontré que la vaccination pratiquée au moyen de l'anatoxine diphtérique convenablement préparée et contrôlée dans son innocuité et dans son pouvoir immunogène (selon les normes que nous avions établies et que nous appliquions nous-même) était bien capable de conférer à une proportion de 90 à 100 % des sujets vaccinés, l'immunité caractérisée soit par une épreuve de Schick se révélant chez eux négative, soit par la présence dans leur sérum d'une quantité d'anticorps (antitoxine) égale ou supérieure à 1/30e d'unité antitoxique, un tel degré d'immunité étant considéré comme nécessaire et suffisant pour mettre l'individu qui le possède à l'abri de la diphtérie. Dans la suite, il était observé, dans des collectivités plus ou moins importantes, que sous l'influence de la vaccination, la morbidité diphtérique diminuait et avait tendance à disparaître. De plus, il était constaté que l'immunité ainsi conférée était durable et qu'elle pouvait être considérablement renforcée, à n'importe quel moment, par une *injection de rappel*, selon le procédé que nous avons institué, dès 1926, dans la pratique régulière des vaccinations et qui est d'ailleurs inscrit dans la loi de 1938 ayant rendu la vaccination antidiphtérique obligatoire en France. Bientôt la grande valeur, affirmée en premier lieu en France, de la vaccination par l'anatoxine diphtérique pour conférer l'immunité antidiphtérique et pour assurer la prophylaxie de la diphtérie, était confirmée dans divers pays et d'abord au Canada et aux États-Unis.

Ville de New-York.

Années.	Cas.	Années.	Cas.
1920-1929 (moyenne).	10 865	1942...	392
1930.......	3 794	1943...	274
1931.......	3 999	1944...	242
1932.......	3 581	1945...	254
1933.......	1 891	1946...	366
1934.......	1 393	1947...	378
1935.......	1 189	1948...	167
1936.......	1 124	1949...	119
1937.......	1 284	1950...	72
1938.......	700	1951...	28
1939.......	548	1952...	15
1940.......	386		
1941.......	362		

Angleterre et Pays de Galles.

Années.	Cas.	Décès.	Pourcentage des enfants vaccinés.
1940...	46 281	2 480	8
1941...	50 797	2 641	30
1942...	41 404	1 827	50
1943...	34 662	1 371	55
1944...	23 199	934	55
1945...	18 596	722	60-62
1946...	11 986	472	61-63
1947...	5 609	244	61
1948...	3 575	156	63
1949...	1 890	84	66
1950...	980	49	70
1951...	699	32	70
1952...	376	32	?
1953...	266	23	?
1954...	167	9	?

Nous compléterons ces renseignements en indiquant que lors de l'application régulière, systématique de la vaccination antidiphtérique, on a assisté à une réduction graduelle de la morbidité de la diphtérie à mesure que progressait l'application de la vaccination par l'anatoxine diphtérique. Nous en donnons ici deux exemples, concernant la ville de New-York (début de la vaccination : 1926) et l'Angleterre (début de l'application systématique de la vaccination : 1940) nous réservant de fournir d'autres exemples dans une étude plus complète. Comme le prouve le tableau ci-contre, on n'a pas constaté, lors de la pratique extensive de la vaccination antidiphtérique, une recrudescence de la diphtérie analogue à celle qu'on signale aux États-Unis, au Canada, et ailleurs, en matière de poliomyélite; et pourtant, nous le ferons observer, la *diphtérie a un caractère beaucoup plus contagieux que la poliomyélite.*

Bien que des progrès aient déjà été réalisés, pour ce qui regarde en particulier l'innocuité du vaccin antipoliomyélitique, il en reste encore à accomplir pour accroître l'efficacité de la vaccination contre la poliomyélite, afin d'obtenir notamment une immunité solide et durable chez le plus grand nombre des sujets vaccinés, sinon chez tous.

En conclusion, nous exprimons à nouveau l'espoir que lorsque le vaccin antipoliomyélitique aura été de plus en plus amélioré dans ses qualités et principalement dans son pouvoir immunogène, lorsque la vaccination aura été perfectionnée dans sa technique, on assistera dans l'avenir à la diminution de fréquence, à l'élimination de la poliomyélite, épouvante actuelle des populations, de même qu'on constate dans les pays, dans les villes où la vaccination par l'anatoxine diphtérique est systématiquement et convenablement appliquée, la raréfaction et même la disparition de la diphtérie qui était jadis, et il n'y a pas très longtemps encore, la terreur des mères (12).

(1) G. RAMON, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1598.

(2) G. RAMON, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2273; *Le Concours Médical*, n° 24, 1955 (11 juin); *Le Progrès Médical*, n° 21, 1955, p. 371; *Revue d'Immunologie*, 19, 1955, p. 265; *Quarante années de Recherches et de Travaux*, Paris, 1957, p. 589.

(3) G. RAMON, *Concours Médical*, n° 18, 1955, p. 1833.

(4) G. RAMON, *Le principe des anatoxines et ses applications*, Masson et Cie, Paris, 1950.

(5) G. RAMON, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2273.

(6) On trouvera à ce sujet tous les renseignements détaillés dans nos études in *Revue d'Immunologie*, 22, 1958, p. 109-135; 23, 1959, p. 15 à 30; 23, 1959, p. 117 à 119.

(7) Ve Symposium européen sur la poliomyélite tenu à Madrid (28 au 30 septembre 1958), *The Lancet*, n° 7050, 1958 (11 octobre), p. 796.

(8) *Amer. Med. Assoc.*, 171, 1959, p. 25.

(9) *Canad. Journ. of Public Health*, 50, 1959, p. 441.

(10) Analysé dans *Médecine et Hygiène* (Genève), n° 426, 1959, p. 183. *Voir* également *J. Amer. Med. Assoc.*, 169, 1959 (18 avril), p. 123.

(11) *Voir* G. RAMON, *Comptes rendus* et *Revue d'Immunologie* (*loc. cit.*).

(12) *Voir* G. RAMON, *Biologie Médicale*, 49, n° 1, 1960, p. 1 à 74.

ALGOLOGIE. — *Sur une Entéromorphe nouvelle* (E. Hendayensis *nov. sp.*) *à développement du type* tubulosa. Note de MM. **Pierre Dangeard** et **Henri Parriaud.**

Une Entéromorphe nouvelle (*E. Hendayensis* nov. sp.) de la région d'Hendaye et d'Arcachon est décrite. Cette Entéromorphe se distingue par ses chromatophores à nombreux pyrénoïdes (2-9) et par son développement qui fait apparaître un disque avant la formation de la fronde dressée. L'existence d'un disque au cours du développement peut être interprétée comme un caractère primitif.

A peu près simultanément nous avons observé une Entéromorphe apparemment nouvelle dans deux stations du Sud-Ouest éloignées l'une de l'autre : la première située dans une région saumâtre de l'embouchure de la Bidassoa en amont de Hendaye-Plage (P. D.), la deuxième dans une région très dessalée, près d'Arès, dans le bassin d'Arcachon (H. P.). En outre, le 30 juin dernier l'un de nous (P. D.) rapportait du Maroc une Entéromorphe récoltée par un chercheur du laboratoire de Mme Gayral qui appartient vraisemblablement à la même espèce.

L'Entéromorphe dont il s'agit rappelle beaucoup lorsqu'elle est simple, ce qui est fréquent, l'*E. intestinalis* qu'on s'attend d'ailleurs à trouver dans ce type de station, mais elle en diffère immédiatement, à l'examen microscopique, par ses chromatophores pourvus de nombreux pyrénoïdes (*fig.* 1, B). Ceux-ci sont au nombre de deux ou de trois assez ordinairement, mais il n'est pas rare d'en trouver cinq ou six, ou même davantage, dans certaines cellules. Un pareil nombre de pyrénoïdes ne s'observe, à notre connaissance, que chez un petit nombre d'Entéromorphes des groupes *clathrata* ou *ramulosa* ou bien encore chez deux espèces décrites par Bliding récemment ([2]), ([3]), l'*E. biflagellata* et l'E. *intermedia*. Or ici nous avons affaire à une Entéromorphe d'un type morphologique très différent des *E. clathrata* ou *ramulosa* et, d'autre part, la reproduction, comme nous le verrons, établit une distinction nette avec les espèces de Bliding.

Le thalle est souvent simple, rubané, atteignant 15-30 cm de longueur sur 1-2 cm dans la plus grande largeur, longuement atténué et filiforme à la base, évidemment tubuleux même dans la région rubanée qui, malgré son caractère comprimé, comporte deux strates libres entre elles ou n'adhérant l'une avec l'autre que d'une manière occasionnelle (différence avec *E. Linza*). Dans la station d'Hendaye, en principe, l'algue n'est pas ramifiée, mais nous avons reconnu, sur certains individus, la présence de quelques courts ramules dans la région stipale. Dans la région d'Arcachon, au contraire, les formes rameuses dominent (*fig.* 1, A).

Les cellules manifestent parfois un certain alignement, surtout dans la région stipale. Elles sont de taille moyenne (10-13) × (16-20) μ et possèdent

un chromatophore en forme de plaque pariétale irrégulièrement découpée, finement perforée et disposée sur la face proximale avec un nombre de pyrénoïdes variable (2-9), mais toujours important (presque jamais moins de deux). En coupe les cellules apparaissent sensiblement isodiamétriques et dépourvues d'épaississement de la membrane du côté interne.

Étant donné que le nombre des pyrénoïdes est un caractère essentiel de cette nouvelle espèce, il a paru utile de faire des numérations sur divers

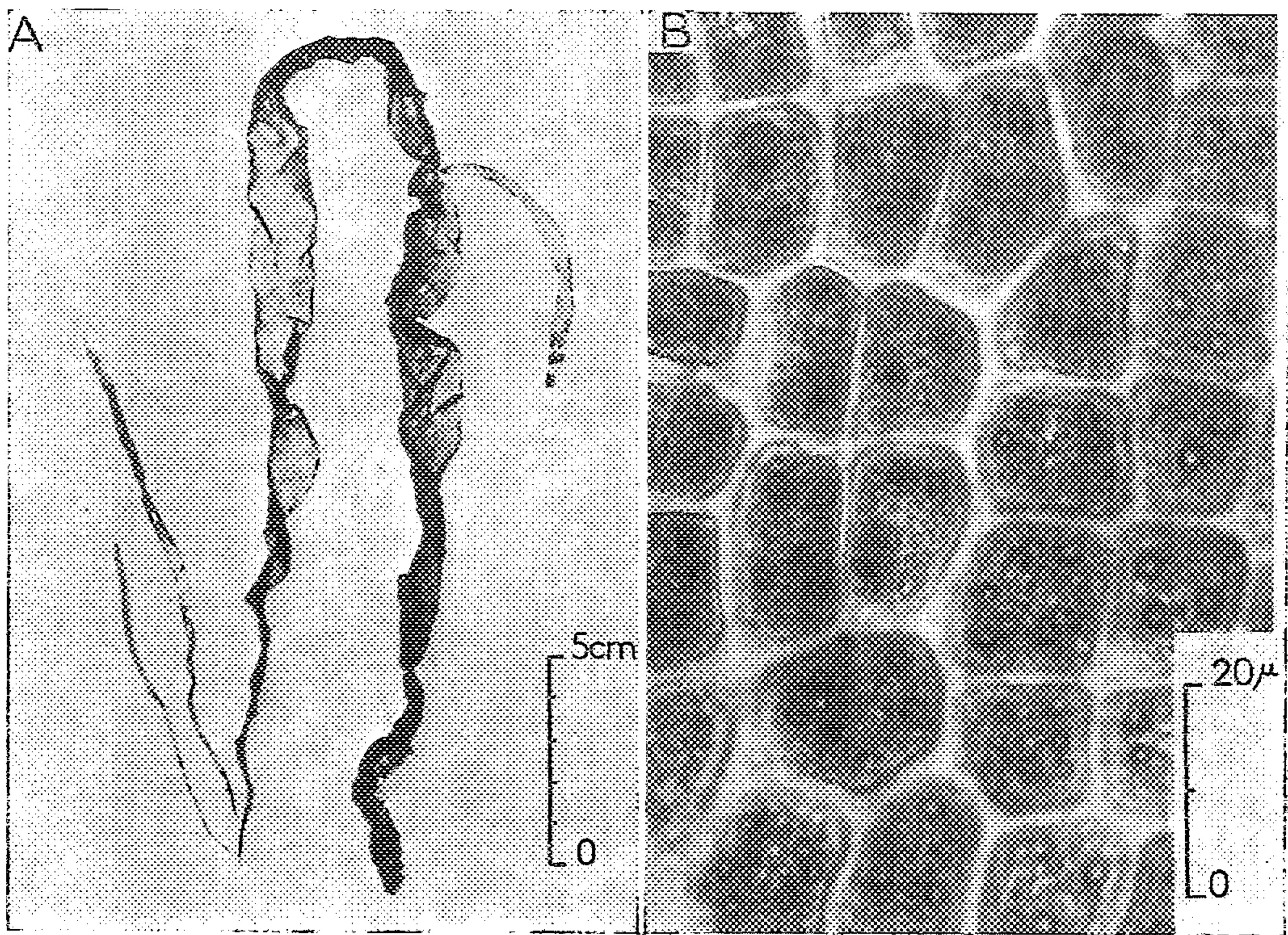


Fig. 1.

A. Exemplaire d'*Enteromorpha Hendayensis* nov. sp. récolté le 1er octobre 1959 à Arès (Gironde).

B. Microphoto du thalle après fixation-coloration par la solution de Lugol, montrant le grand nombre des pyrénoïdes par cellule.

exemplaires et à différents niveaux. Celles-ci ont donné les résultats suivants : près de la base, chaque chromatophore porte de 3 à 7 pyrénoïdes (plus fréquemment 4 à 5); dans la région moyenne, leur nombre est compris entre 2 et 5, puis il augmente brusquement vers le sommet de la fronde où nous en trouvons de 4 à 9 (les nombres de 5 à 7 étant plus particulièrement fréquents).

La reproduction est caractéristique car, jusqu'ici, nous n'avons observé que des zoospores à quatre cils aussi bien à Hendaye qu'à Arcachon et à diverses saisons. A ce point de vue cette Entéromorphe se comporte donc comme *E. Linza*. Comme chez cette dernière espèce d'ailleurs il peut se

rencontrer quelques éléments à deux cils parmi les zoospores. Ces dernières sont assez grosses et possèdent un chromatophore en forme de coupe (avec un ou deux pyrénoïdes) et un stigma.

Les zoospores germent facilement et leur développement, très remarquable, présente de grandes analogies avec celui que l'un de nous a décrit récemment pour *E. tubulosa* Kützing [3]. En effet, au lieu qu'un filament

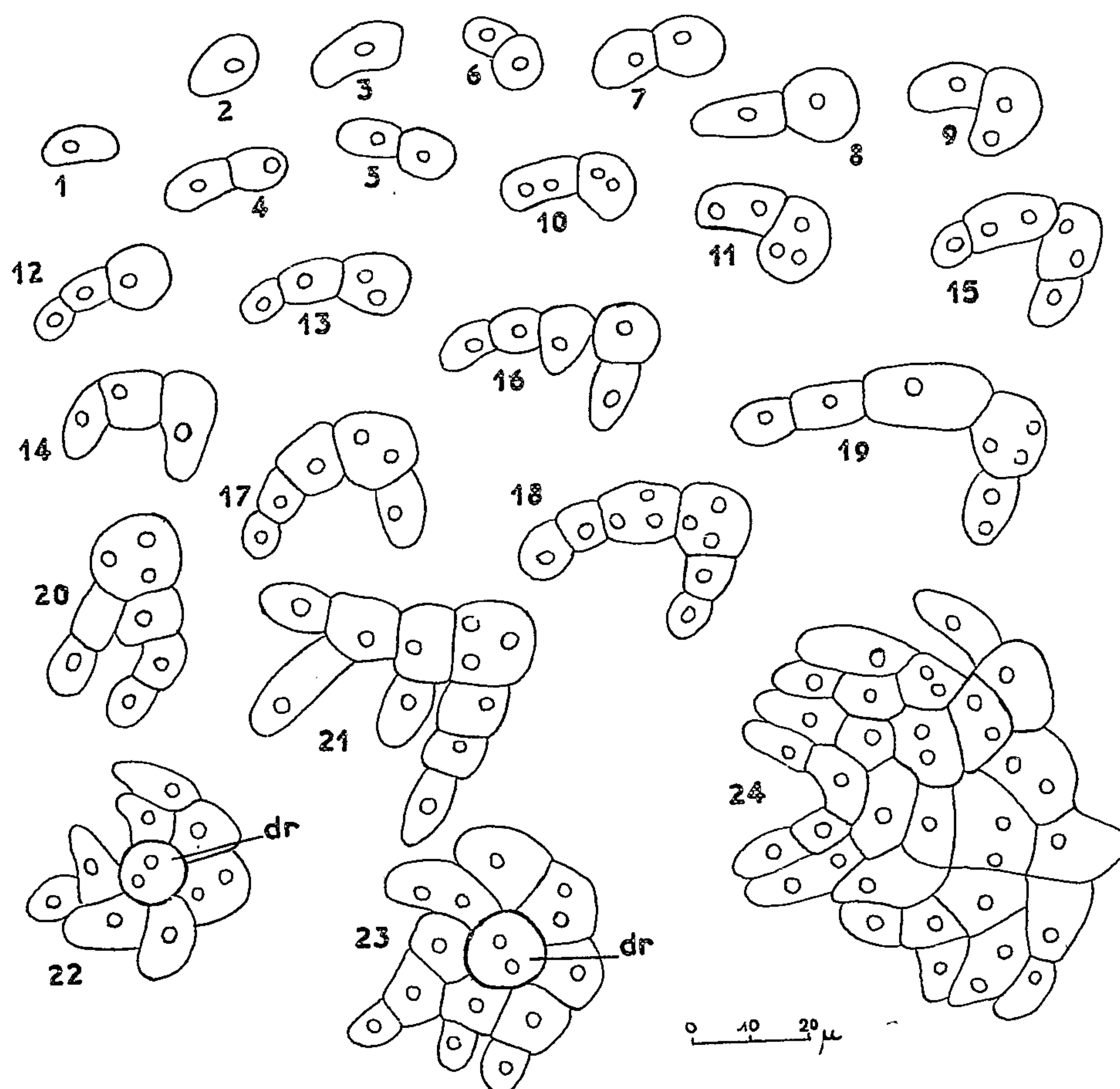


Fig. 2. — Les divers stades du développement des zoospores de l'*Ulva Hendayensis* nov. sp. (1 à 24). Les stades 22 et 23 correspondent à l'initiation de la fronde dressée (dr) à partir du disque.

dressé se forme presque tout de suite, fixé à la base par quelques cellules rhizoïdales, comme il arrive chez les Entéromorphes du type *compressa*, on assiste chez l'*Enteromorpha Hendayensis* à la production d'un disque appliqué sur le support, avant toute formation d'un filament dressé (*fig.* 2).

Les premiers stades du développement font apparaître des formes en crochet ou en marteau, déjà signalées dans l'ontogénèse de l'*E. tubulosa* [3] mais qui, chez *E. Hendayensis*, sont particulièrement fréquentes et caractéristiques (*fig.* 2, 9-19). Cette apparence est déjà bien visible aux stades

à deux cellules et elle se poursuit jusqu'au stade de quatre à six cellules (*fig.* 2, 15-19). Dans la suite cet aspect disparaît par suite de la formation de nouvelles cellules toujours dans un plan et qui tendent à se souder pour constituer un disque. Ce dernier peut devenir assez important, compact et composé de plusieurs dizaines de cellules, avant tout développement de filament dressé. Cependant de ce point de vue, il y a de grandes différences entre les plantules dont certaines produisent un filament dressé, ou au moins une ébauche, à un stade précoce. D'autre part, quand un filament apparaît, son allongement est très rapide, tandis que le disque demeure stationnaire. Il n'est donc pas rare d'observer côte à côte des plantules à disque petit et filamenteuses et des plantules représentées par un disque d'une certaine étendue, sans filament dressé.

On sait que la formation d'un disque important précédant l'établissement d'un filament dressé est une des principales caractéristiques du genre *Blidingia*. Or le développement du disque des *Blidingia* peut être rapproché de celui que nous venons de décrire pour *E. Hendayensis* : en particulier on observe les mêmes formes en crochet dans un cas et dans l'autre et, à la différence de taille des cellules près, le développement du disque procède de la même façon.

L'existence, dans une même espèce et aux dépens de zoospores originaires d'un même individu, de plantules différant beaucoup les unes des autres par l'importance du disque, nous semble avoir la signification suivante : le disque serait une formation résiduelle, bien développé autrefois dans les formes ancestrales et qui serait en voie de disparition chez les Entéromorphes actuelles. Bien représenté aujourd'hui, chez les *Blidingia*, il serait encore assez bien conservé chez les *Enteromorpha* du type *tubulosa* ou *Hendayensis* et il aurait pratiquement disparu chez les *Enteromorpha* du type *compressa*. S'il est vrai, comme nous le croyons, que les dispositions ancestrales sont à rechercher dans les premiers stades de l'ontogénie, l'exemple des Entéromorphes en est une illustration.

(1) C. Bliding, *Kungl. Fysiografiska Sällskapets I Lund Förhandlingar*, 18, n° 14, 1948, p. 1.
(2) C. Bliding, *Botan. Notiser*, 108, fasc. 2, 1955, p. 253.
(3) P. Dangeard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 889.

BIOCHIMIE. — *Recherches sur le développement et la régression des tumeurs transplantées chez le Rat.* Note de M. **Hans von Euler.**

Expériences quantitatives sur la régression d'un sarcome de Jensen altérée par différentes méthodes.

Depuis plusieurs années nous étudions dans mon laboratoire le sort des tumeurs greffées, particulièrement la régression tumorale chez les rats, c'est-à-dire le phénomène souvent observé qu'une tumeur greffée, qui se développe d'abord vigoureusement, ralentit, cesse de croître puis diminue, parvenant même parfois à disparaître totalement.

On sait que le Rat — comme les autres animaux — possède le pouvoir de se défendre contre le développement d'un tissu implanté d'origine exogène; l'animal acquiert une immunité plus ou moins complète contre l'implantat.

Une telle défense peut s'effectuer de diverses manières biochimiques parmi lesquelles je citerai :

1° Formation d'un facteur antitumoral, souvent considéré comme anticorps.

2° Altération du métabolisme enzymatique.

3° Augmentation et activation des ergones (hormones et vitamines) endogènes.

L'indépendance de l'accroissement tumoral du métabolisme total est basé, d'après notre théorie, sur le fait bien prouvé que ce sont exclusivement les tissus normaux qui sont stimulés par les hormones hypophysaires de croissance, sans que les tissus cancéreux soient attaqués.

Par l'implantation d'une tumeur dans le Rat normal, on introduit plusieurs facteurs augmentants et inhibants. Le but de mon travail a été l'étude chimique de ces facteurs, afin de les faire réagir isolément et de les mettre en corrélation, d'une part avec les effets de l'implantation, d'autre part avec les effets des antigènes et des anticorps que l'implantat provoque.

Je me suis posé la question : comment faut-il prétraiter et injecter un implantat tumoral, si l'on veut l'utiliser pour produire une immunité contre la même tumeur chez un animal, sans y susciter de nouvelle tumeur.

La plupart des résultats obtenus jusqu'à présent sur la marche de la régression tumorale se portent sur les tumeurs solides; particulièrement sur les sarcomes de Jensen. Quant aux tumeurs ascitiques, nous avons observé régulièrement des « prises », lorsque les carcinomes de Yoshida furent injectés dans le péritoine. Un traitement antérieur (subcutané ou

intrapéritonéal) avec le même ascite provoque régulièrement une résistance qui se manifeste par une durée prolongée de la vie.

Les transplantations par des extraits sans cellules des tumeurs réalisées premièrement par Peyton Rous et par Murphy chez les poules, ont donné chez les rats des résultats négatifs (Domagk et Hackmann; Dittmar). Opérant avec une précaution extrême et à une température de 5-8° C, nous avons réussi à transplanter un sarcome de Jensen par extrait sans cellules. Résultat :

Nombre de rats employés : 52;

Tumeurs en régression : 40;

Tumeurs en croissance : 2.

Il faut remarquer la différence entre l'infiltration d'un implantat essentiellement influencée par les circonstances histologiques dans l'hôte (E. J. Foley, R. T. Prehn et J. M. Main) et le développement de la tumeur qui décide la formation d'un système immunologique.

Le nombre relatif des régressions dépend de l'immunité de l'hôte, de la méthode d'implantation et de la virulence de la tumeur implantée.

Nous considérons les nombres de « prises » et les nombres de régressions comme des critères de l'état d'une tumeur. Nous tentons d'introduire le nombre relatif des régressions tumorales qui se montrent après un traitement défini comme un test quantitatif du pouvoir défensif de l'individu.

Afin de nous informer sur les conditions les plus importantes pour l'évaluation de notre test, j'ai entrepris une étude approfondie concernant l'influence des substances qui sont liées au métabolisme cancéreux.

L'étude des forces défensives d'un individu contre les noxes malignes offre un des problèmes les plus importants de la cancérologie et de l'immunologie.

Le nombre des régressions qui se montrent après une implantation réussie varie fortement suivant la race et l'espèce de l'animal hôte.

Nos expériences sur la possibilité de modifier les effets des tumeurs broyées ou en suspension et ceux des extraits des tumeurs portent sur six à sept années. Nous sommes à présent occupé avec de nouvelles séries analogues que nous effectuons avec les rats BD *I*, reçus de M. le Professeur H. Druckrey, Université de Freiburg, Breisgau.

Expériences sur la régression du sarcome de Jensen injecté sous forme d'émulsion. — Quelques-uns de nos résultats sont résumés à titre d'exemple dans les tableaux ci-dessous.

Il résulte de ces deux séries du tableau I (comme des six autres séries) qu'un *maximum des prises* existe pour la quantité : 0,5 ml d'implantat (0,02 mg de substance implantée), tandis que le nombre relatif des *régressions diminue* lorsque la quantité de l'implantat utilisé croît.

Influence de la température. — Dans une série des expériences l'émulsion de la tumeur fut traitée pendant 5 mn à 45 et à 42° avant l'implantation.

Le tableau II montre que nous avons réussi jusqu'à un certain degré à fractionner les facteurs présents dans les implantats tumorals; mais il nous était pas possible d'améliorer essentiellement ces résultats en opérant à des autres températures.

TABLEAU I.

Variation de la quantité implantée dans un rat.

Milligrammes implantés.	Prises (%).	Développements (%).	Régressions (%).
0,2	80	72	8
0,5	86	77	9
1,2	72	67	5
1,5	62	57	5
0,2	84	70	14
0,5	90	80	10
1,2	84	78	6
1,5	74	69	5

TABLEAU II.

0,5 ml *d'émulsion tumorale.*

Température.	Prises (%).	Développements (%).	Régressions (%).
16° (contrôle)	72	48	24
5 mn à 45°	36	14	22
18° (contrôle)	82	75	7
5 mn à 42°	47	37	10

TABLEAU III.

Déterminations du quotient P *par le sarcome de Jensen.*

Substance.	P.
Cozymase (diphosphopyridinenucléotide)	7,2
N-oxyde de l'amide nicotinique	2,1
Hydrazide de l'acide isonicotinique	0,3
Acide ribonucléique	0,1
Acide désoxyribonucléique	0,4
Adénosine-triphosphate (ATP)	1,8

Influence des substances additionnées. — Dans nombreuses expériences nous avons tenté de déterminer l'altération du quotient P :

$$P = \frac{\%\ \text{nombre des prises}}{\%\ \text{nombre des régressions}},$$

obtenu par l'incubation des implantats du sarcome de Jensen avec différents facteurs, dont la structure chimique est connue. Les substances furent utilisées en concentration de 0,05 mg/ml pendant une durée de 60 mn à la température de 40°.

Nous résumons à titre d'exemple quelques-uns de nos résultats obtenus concernant les dérivés de l'acide nicotinique. On connaît le rôle important joué par l'amide nicotinique, composant de la cozymase diphosphopyridinenucléotide (DPN). On connaît de même les dérivés N-oxydique des pyridines et des pyrimidines (1).

(1) E. Ochiai, *J. Organ. Chem.*, 18, 1954, p. 534; *Chem. Pharm. Bull.* (Japan), 78, 1958, p. 587.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Solutions de l'équation des ondes présentant des singularités sur une droite.* Note (*) de M. **Martin Zerner**, présentée par M. Jean Leray.

On construit des fonctions localement intégrables, indéfiniment différentiables en dehors d'une droite sur laquelle elles présentent effectivement des singularités, solutions dans tout l'espace (au sens des distributions) d'une équation hyperbolique du second ordre à coefficients constants sans second membre.

L'objet essentiel de cette Note est la proposition suivante :

Étant donnés L *un opérateur différentiel du second ordre à coefficients constants hyperbolique ou ultra-hyperbolique*, D *une bicaractéristique de* L, *il existe une distribution u qui coïncide avec une fonction indéfiniment différentiable en dehors de* D, *qui n'est pas une fonction indéfiniment différentiable et qui vérifie dans tout l'espace*

$$Lu = 0.$$

Nous donnerons d'abord une construction qui ne s'applique qu'à l'équation hyperbolique mais qui permet en revanche de décrire les singularités de u avec une certaine précision.

Construction de u (cas hyperbolique). — On se ramène au cas

$$L = L_0 + \lambda^2,$$

L_0, un opérateur homogène du second ordre; λ, une constante complexe. Dans ce cas M. Riesz ([1]) a construit une solution élémentaire U^+ dont le support est contenu dans le cône du futur. Nous poserons

$$U = U^+ - \check{U}^+$$

($\check{U}^+$ étant la symétrique par rapport à l'origine de U^+) de sorte que U est une solution de l'équation sans second membre.

Supposons l'origine prise sur D et appelons a un vecteur porté par cette droite, Y un hyperplan tangent au cône d'onde et ne contenant pas a, sa la projection du vecteur x sur D parallèlement à Y. Soit φ une fonction indéfiniment dérivable sur la droite à support compact. S sera la distribution qui à toute fonction indéfiniment différentiable à support compact ψ fait correspondre le nombre

$$\langle S, \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(sa)\,\varphi(s)\,ds.$$

Enfin u sera le produit de convolution

$$\mathrm{U} = \mathrm{S} \star \mathrm{U}.$$

Appelons encore I_β la distribution sur la droite égale à $\mathrm{Y}(s)\, s^{\beta-1}/\Gamma(\beta)$ lorsque $\mathcal{R}\beta > 0$ et obtenue par prolongement analytique pour les autres valeurs de β. Il vient, d'après les formules de M. Riesz [1] :

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\lambda^2)^k (a.x)^{k+1-\frac{n}{2}}}{2^k k!} \left(\mathrm{I}_{k+2-\frac{n}{2}} \star \varphi\right)\left(\frac{x.x}{2\, a.x}\right),$$

lorsque $a.x \geq 0$ et une formule analogue dans l'autre cas; on a noté par un point le produit scalaire adapté à l'opérateur L_0.

Dans le cas de l'opérateur des ondes (4 dimensions, $\lambda = 0$) cette formule se simplifie et donne

$$u = \frac{1}{a.x} \varphi\left(\frac{x.x}{2\, a.x}\right) \qquad \text{(dans tout l'espace).}$$

Nature des singularités (cas hyperbolique). — Dans le cas de l'opérateur des ondes (dernière formule écrite) il est bien clair que u a la propriété annoncée.

En général, on démontre, en s'appuyant sur la théorie des distributions semi-régulières [2] que u est bien indéfiniment différentiable en dehors de D.

Soit n le nombre des variables indépendantes qui figurent dans L. Posons

$$p = \frac{n}{n-2}.$$

Appelons $\mathrm{L}_{\mathrm{loc}}^{p-}$ l'ensemble des fonctions définies sur Y dont la restriction à tout compact est de puissance $q^{\text{ième}}$ sommable pourvu que $1 \leq q < p$.

Avec ces notations, u est une fonction indéfiniment dérivable de s à valeurs dans $\mathrm{L}_{\mathrm{loc}}^{p-}$ mais u n'est pas de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable sur tout compact (sauf si φ était identiquement nulle !).

Autre construction. — L n'est plus supposé hyperbolique. D étant une bicaractéristique, on peut se ramener à la situation suivante :

$(s, t, z_1, \ldots, z_{n-2})$ est un système de coordonnées dans lequel D a pour équations

$$t = z_1 = \ldots = z_{n-2} = 0$$

et L a comme expression,

$$\mathrm{L} = \frac{\partial^2}{\partial s\, \partial t} - \mathrm{M} \frac{\partial}{\partial z},$$

où M est un polynome du second degré, au demeurant quelconque.

Soit alors ψ une fonction de la variable réelle indéfiniment dérivable

et à support compact contenu dans le demi-axe positif. Si l'on pose

$$\chi(\tau, \zeta) = \exp\left[\frac{M(i\zeta)}{i\tau} s\right],$$
$$\varphi(\tau, \zeta) = \psi\left(\frac{|\zeta|^2}{\tau}\right)\chi(\tau, \zeta),$$

on peut vérifier que l'expression

$$\int_{R^{n-2}}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\tau, \zeta)\, e^{i(\tau t+\zeta.z)}\, d\tau\, d\zeta$$

représente une distribution u ayant les propriétés annoncées au début de cette Note.

Remarque — F. John et B. Malgrange ont démontré (indépendamment l'un de l'autre) le théorème suivant :

Soit E *un ensemble fermé convexe de* R^n *ne contenant aucune droite. Toute distribution vérifiant dans tout l'espace une équation aux dérivées partielles à coefficients constants sans second membre et égale sur le complémentaire de* E *à une fonction indéfiniment différentiable est une fonction indéfiniment différentiable sur tout l'espace.*

Nous voyons que ce théorème ne serait plus vrai si l'on y supprimait l'hypothèse « E ne contient aucune droite ».

Nous voyons de plus qu'une solution peut être régulière en dehors d'un hyperplan non caractéristique sans l'être partout (car par une bicaractéristique on peut faire passer des hyperplans non caractéristiques).

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) M. Riesz, *Acta Mathematica*, 81, 1948, p. 1 à 223.

(2) *Voir* en particulier : L. Schwartz, *J. Math. pures et appl.*, 36, 1957, p. 109 à 127.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Opérateurs hyperboliques linéaires du type de Sobolev.* Note de M. **Philippe-A. Dionne**, présentée par M. Jean Leray.

On étend certaines des inégalités de Sobolev [1] aux fonctions définies sur des domaines non bornés; on élargit alors les hypothèses faites par L. Gårding pour établir les relations énergétiques, qui servent à résoudre le problème de Cauchy linéaire.

1. *Deux nouveaux espaces du type de Sobolev.* — Soit E un espace euclidien réel de dimension l, dont les points x ont pour coordonnées $(x_1, x_2, \ldots, x_l)$ et soit X une bande $0 < x_1 < T$ de E.

Désignons par $V_p^{(m)}(X)$ l'espace de Banach des fonctions numériques définies dans X et ayant, au sens de la théorie des distributions, des dérivées d'ordres $\leqq m$ qui soient des éléments de $L_p(X)$; la norme y est définie par

$$\| D^m f, X \|_p = \left\{ \int_X \left[\sum_{0 \leqq |\alpha| \leqq m} (D^\alpha f)^2 \right]^{\frac{p}{2}} dx_1\, dx_2 \ldots dx_l \right\}^{\frac{1}{p}},$$

$$\| D^m f, X \|_\infty = \sup_{x \in X} \left[\sum_{0 \leqq |\alpha| \leqq m} (D^\alpha f)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\left(D_i = \frac{\partial}{\partial x_i},\ D^\alpha = D_1^{\alpha_1} D_2^{\alpha_2} \ldots D_l^{\alpha_l},\ \alpha_i \text{ entiers} \geqq 0,\ |\alpha| = \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_l \right).$$

$W_p^{(m)}(X)$ désignera l'espace de Banach des fonctions numériques f, définies dans X, de norme

$$\| f, X \|_p^{(m)} = \| f, X \|_\infty + \left\{ \int_X \left[\sum_{1 \leqq |\alpha| \leqq m} (D^\alpha f)^2 \right]^{\frac{p}{2}} dx_1 \ldots dx_l \right\}^{\frac{1}{p}}.$$

2. *Propriétés de ces espaces.* — *a.* Si $l < mp$, $V_p^{(m)}(X)$ et $W_p^{(m)}(X)$ sont des algèbres de Banach; $W_p^{(m)}(X)$ est une sous-algèbre de $L_\infty(X)$ et $V_p^{(m)}(X)$ est un idéal de $W_p^{(m)}(X)$.

b. Si $l < mq$, $p \leqq q$, alors $V_p^{(m)}(X)$ est un module sur l'algèbre $W_q^{(m)}(X)$.

3. *Espaces d'opérateurs différentiels d'ordres* $\leqq m + 1$. — Donnons-nous deux entiers $m, \mu \geqq 0$ et un ensemble

$$q = (q_0, q_1, \ldots, q_{m+1})$$

de nombres réels $q_\alpha = q_{|\alpha|} \geqq 2$, $0 \leqq |\alpha| \leqq m + 1$, tels que

$$\sup(q_0, \ldots, q_m) \leqq q_{m+1} \leqq +\infty, \qquad l - 1 < q_\alpha(m + \mu - |\alpha|);$$
$$q_\alpha = +\infty, \qquad \text{si} \quad m + \mu - |\alpha| \leqq 0.$$

Nous désignerons par $\mathfrak{W}_q^{(\mu)}(X)$ l'espace de Banach des opérateurs différentiels linéaires

$$a(x, D) = \sum_{0 \leqq |\alpha| \leqq m+1} a_\alpha(x) D^\alpha$$

d'ordres $\leq m+1$ dont les coefficients principaux a_α, $|\alpha| = m+1$, sont dans $W^{(\mu)}_{q_{m+1}}(X)$ [dans $V^{(\mu)}_\infty(X)$ si $\mu = 0$] et dont les autres coefficients a_α, $0 \leq |\alpha| \leq m$, sont dans $V^{(\mu)}_{q_\alpha}(X)$; la norme de $a(x, D)$ est définie comme suit :

$$\| a, X \|^{(\mu)}_q = \sum_{|\alpha|=m+1} \| a_\alpha, X \|^{(\mu)}_{q_{m+1}} + \sum_{0 \leq |\alpha| \leq m} \| D^\mu a_\alpha, X \|_{q_\alpha} \qquad (\mu \geq 1),$$

$$\| a, X \|^{(0)}_q = \sum_{|\alpha|=m+1} \| D^1 a_\alpha, X \|_\infty + \sum_{0 \leq |\alpha| \leq m} \| a_\alpha, X \|_{q_\alpha} \qquad (\mu = 0).$$

Note. — Si $l + 1 < 2\mu$, on peut choisir

$$q_0 = q_1 = \ldots = q_{m+1} = 2.$$

et supposer tous les coefficients a_α de a dans $W^{(\mu)}_2(X)$.

4. *Inégalités énergétiques.* — Soit

$$a = \sum_{0 \leq |\alpha| \leq m+1} a_\alpha(x)\, D^\alpha$$

un opérateur régulièrement hyperbolique d'ordre $m+1$ et soit un hyperplan

$$S(t) : \; x_1 = t$$

régulièrement spatial, de caractère de régularité χ.

Lemme 1 (inégalité énergétique fondamentale). — *Si*

$$a \in \mathfrak{W}^{(0)}_q(X) \qquad \text{et} \qquad f \in V^{(m+1)}_2(X),$$

alors

$$\| D^m f, S(t) \| < C(a) \int_0^t \| af, S(t') \| \, dt' + C(a) \| D^m f, S_0 \|$$

où les $C(a)$ *sont des fonctions continues de* $(t, \| a, X \|^{(0)}_q, \chi)$.

Pour le prouver, considérons la partie principale $h = \sum_{|\alpha|=m+1} a_\alpha(x)\, D^\alpha$ de a; pour l'opérateur h, l'inégalité vaut, vu la théorie de Gårding ([1]), ([2]) [ou ([3])]; il suffit de majorer $a - h$.

Lemme 2 (inégalité énergétique générale). — *Soient*

$$0 \leq \mu, \qquad a \in \mathfrak{W}^{(\mu)}_q(X), \qquad f \in V^{(m+\mu+1)}_2(X), \qquad af = g \in V^{(\mu)}_2(X);$$

alors

$$\| D^{m+\mu} f, S(t) \| < C(a) \int_0^t \| D^\mu g, S(t') \| \, dt' + C(a) \| D^{\mu-1} g, S_0 \| + C(a) \| D^{m,\mu} f, S_0 \|,$$

où les $C(a)$ *sont des fonctions continues de* $(t, \| a, X \|^{(\mu)}_q, \chi)$ *et où* $D^{m,\mu}$ *désigne l'ensemble des* D^α *tels que* $\alpha_1 \leq m$ et $|\alpha| \leq m + \mu$.

Cette inégalité résulte du lemme 1 et d'une majoration de $D^\gamma a - a D^\gamma$.

5. *Problème de Cauchy.* — Supposons encore a régulièrement hyperbolique et $S(t)$ régulièrement spatial.

Théorème d'unicité. — *Si* $a \in \mathfrak{N}_q^{(0)}(\mathrm{X})$, $f \in \mathrm{V}_2^{(m+1)}(\mathrm{X})$, $af = 0$ *sur* X *et* $\mathrm{D}^m f = 0$ *sur* S_0, *alors* $f = 0$ *sur* X.

Ce théorème résulte immédiatement du lemme 1.

Théorème d'existence. — *Si* $a \in \mathfrak{N}_q^{(\mu)}(\mathrm{X})$ (μ entier $\geqq 0$), $v \in \mathrm{V}_2^{(\mu)}(\mathrm{X})$ et $w \in \mathrm{V}_2^{(m+\mu+1)}(\mathrm{X})$, *alors l'équation*

$$au = v$$

a au moins une solution $u \in \mathrm{V}_2^{(m+\mu)}(\mathrm{X})$ *vérifiant*

$$\mathrm{D}^m u = \mathrm{D}^m w \quad \textit{sur } \mathrm{S}_0$$

et l'inégalité énergétique

$$\| \mathrm{D}^{m+\mu} u, \mathrm{S}(t) \| < \mathrm{C}(a) \int_0^t \| \mathrm{D}^{\mu} v, \mathrm{S}(t') \| \, dt' + \mathrm{C}(a) \| \mathrm{D}^{\mu-1} v, \mathrm{S}_0 \| + \mathrm{C}(a) \| \mathrm{D}^{m+\mu} w, \mathrm{S}_0 \|.$$

La preuve se fait à l'aide de la théorie de Gårding et d'*un théorème de faible compacité des solutions du problème de Cauchy*, théorème qui résulte de la relation énergétique générale (lemme 2).

(1) L. Gårding, *Colloque sur la théorie des équations aux dérivées partielles*, C. N. R. S., Nancy, 1956.

(2) L. Gårding, *Cauchy's Problem for Hyperbolic Equations. Lectures Notes*, University of Chicago, 1959.

(3) J eray, *La théorie de L. Gårding des équations hyperboliques linéaires*, C. I. M. E., Varenna, 1956.

(4) S. L. Sobolev, *Quelques questions de la théorie des équations aux dérivées partielles non linéaires*. C. I. M. E., Varenna, 1956 (à paraître dans *Monografie Matematiche*).

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les polygones réticulaires.*
Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

L'excès du polygone déduit d'un polygone réticulaire par une homothétie entière de rapport n est une fonction périodique de n. Application aux systèmes diophantiens correspondants.

Définitions et notations. — Les mêmes que dans les Notes précédentes ([1]). Un *polygone réticulaire* est limité par des droites réticulaires. On pose $i + (l/2) - S = \Delta'$, où l est la longueur réticulaire du polygone.

Du lemme de [14] on déduit :

Lemme. — *Pour deux polygones rationnels, accolés par un côté que limitent des points entiers, et leur polygone-somme* $\Delta' = \Delta'_1 + \Delta'_2 - 1$.

Théorème 1. — *Soit* P *un polygone réticulaire* $1/m$*-entier et* r *le reste de l'entier* n *par* m. *Les polygones* P_r *et* P_n *déduits de* P *par des homothéties entières de rapport* r *et* n *ont même excès* ($\Delta_n = \Delta_r$). *De même* $\Delta'_n = \Delta'_r$. (Le théorème reste vrai pour $r = 0$, si l'on convient que $\Delta_0 = \Delta'_0 = 1$.)

1. P *est un triangle* ABC, *où* A *et* B *sont entiers et* C *est* $1/m$*-entier.* — Posons $n = qm + r$. Soient AB′C′, AB″C″, AB‴C‴ les triangles déduits de P par les homothéties de rapports r, qm, n centrées en A. La parallèle à AC par B″ coupe B‴C‴ en C_1. Le triangle AB″C″ étant entier, son excès $\Delta = 1$. Le triangle B″C‴C_1, en translation entière de AB′C′, a pour excès Δ_r. Si δ est l'excès du parallélogramme B″C_1C‴C″ ou Q, le lemme de [14] donne

$$\Delta_n = \Delta + \delta - 1 + \Delta_r - \frac{1}{2}.$$

Donc $\Delta_n = \Delta_r$ si l'on démontre que $\delta = 1/2$. Soit l la longueur réticulaire de B″C″ et K la hauteur réticulaire de Q (c'est-à-dire le nombre de bandes en lesquelles le partagent les droites réticulaires parallèles à B″C″). Comme $r < m$, C″C‴ ne porte d'autre point entier que C″, et les caractéristiques de Q sont $S = Kl$, $i = (K - 1)\, l$, $p = 2l + 1$, de sorte que $\delta = i + (p/2) - S = 1/2$. De $\Delta_n = \Delta_r$ on déduit $\Delta'_n = \Delta'_r$ en remarquant que $l_n - l_r = l_{qm} = p_{qm} = p_n - p_r$, puisque le polygone P_{qm} est entier.

2. *Cas général.* — Supposons d'abord que le polygone ABC, ..., M soit convexe et n'ait pas de sommet entier. Prenons sur les prolongements de BA, CB, DC, ..., AM, au-delà de A, B, C, ..., M, des points entiers A′, B′, C′, ..., M′. Considérons la somme $\Sigma\delta$ des excès des triangles BB′A′, CC′B′, ..., AA′M′ et de l'excès Δ de P :

$$\Delta + \Sigma\delta = \Sigma i + \frac{\Sigma p}{2} - \Sigma S. \tag{1}$$

Soit K le nombre de points entiers (autres que les K′ points A′, B′, ..., M′) situés sur l'ensemble des segments BA′, CB′, ..., AM′ et soient i', p', S′

et $\Delta' = 1$ les caractéristiques du polygone entier A'B'C', ..., M'. Comme

$$\Sigma i = i' - K, \qquad \Sigma p = \frac{p' + 2K + K'}{2}, \; \Sigma S = S',$$

(1) devient

$$\Delta + \Sigma\delta = \Delta' + \frac{K'}{2} = 1 + \frac{K'}{2} \qquad \text{ou} \qquad \Delta = 1 + \frac{K'}{2} - \Sigma\delta.$$

Donc

$$\Delta_n = 1 + \frac{K'}{2} - \Sigma\delta_n = 1 + \frac{K'}{2} - \Sigma\delta_r = \Delta_r.$$

Si un sommet de P est entier, il figure dans Σp trois fois au lieu de deux, et les relations subsistent en remplaçant K' par K' + 1. Si P n'est pas convexe, on peut le considérer comme somme algébrique de polygones convexes.

De $\Delta_n = \Delta_r$ on déduit encore $\Delta'_n = \Delta'_r$ par $l_n - l_r = l_{qm} = p_{qm} = p_n - p_r$.

Théorème 2. — *Soit* P *un polygone réticulaire* 1/*m-entier*, S *son aire réticulaire*, *l la longueur réticulaire de son périmètre, r le reste de l'entier n par m et* P_n *le polygone déduit de* P *par une homothétie entière de rapport n. Le nombre de points entiers intérieurs à* P_n *est*

$$i_n = Sn^2 - \frac{l}{2}n + \Delta'_r \quad (^2).$$

Conséquence immédiate de $\Delta'_n = \Delta'_r$. Rappelons que $\Delta'_0 = 1$.

Applications diophantiennes. — *Ex.* 1 : *n* étant un entier positif, trouver le nombre N de solutions entières du système

$$-6X < Y < X, \qquad 3Y - X < n, \qquad Y + 3X < 7n, \qquad 3X - 4Y < 7n, \qquad Y > -n.$$

P_1 est l'hexagone 1/6-entier (0,0) (1/6, — 1) (1, — 1) (7/3, 0) (2, 1) (1/2, 1/2), dont S = 3 et $l = 8/3$. Donc

$$N = 3n^2 - \frac{4}{3}n + \Delta'_r,$$

r étant le reste de n par 6. Pour $r = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, on trouve

$$i_r = 1, 2, 10, 23, 43, 69 \qquad \text{et} \qquad \Delta'_r = i_r - 3r^2 + \frac{4r^2}{3} = 1, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}.$$

D'où

$$N = 3n^2 - \frac{4n}{3} + \frac{1}{2} + \frac{(-1)^n}{6} + \frac{1}{3}\cos\frac{\pi}{3}n - \frac{1}{3\sqrt{3}}\sin\frac{2\pi}{3}n = \left\| 3n^2 - \frac{4n}{3} + \frac{1}{2} + \frac{(-1)^n}{6} \right\|.$$

Si le *dénominateur du polygone* était 210, par exemple, au lieu de 6, il faudrait déterminer $i_1, i_2, i_3, \ldots, i_{209}$. *On réduit ce travail en considérant le polygone comme somme d'un polygone entier et de triangles à deux sommets entiers :*

Ex. 2 : Calculer le nombre N de solutions entières du système

$$-5X + Y < 6n, \qquad 7X + Y < 8n, \qquad 7X - 8Y < 8n, \qquad 5X + 6Y > -6n.$$

P_1 est le quadrilatère 1/210-entier A (0, — 1) B (8/7, 0) C (1/6, 41/6) D (— 6/5, 0), dont

$$S = \frac{1927}{210} \quad \text{et} \quad l = \frac{94}{35}.$$

Donc

$$N = \frac{1927}{210} n^2 - \frac{47}{35} n + \Delta'_r,$$

r étant le reste de n par 210. Les côtés CB et CD portent respectivement les points entiers B′ (1, 1) et D′ (— 1, 1). Désignons par δ'_r, δ''_r, δ'''_r les Δ' des triangles déduits de AB′B, D′B′C, D′AD par une homothétie entière de rapport r, et remarquons que pour AB′D′Δ' = 1. Soient i', l', S′ les caractéristiques de AB′B, i'', l'', S″ celles de D′B′C, i''', l''', S‴ celles de D′AD et soient r', r'', r''' les restes de n par 7, 6, 5. Le lemme donne

$$\Delta'_r = \delta'_r + \delta''_r + \delta'''_r - 2 = i'_{r'} + i''_{r''} + i'''_{r'''} + \frac{1}{2}(l' r' + l'' r'' + l''' r''') - (S' r'^2 + S'' r''^2 + S''' r'''^2) - 2$$

ou

$$\Delta'_r = i'_{r'} + i''_{r''} + i'''_{r'''} + \frac{1}{2}\left(\frac{9r'}{7} + 4r'' + \frac{7r'''}{5}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{9r'^2}{7} + \frac{35}{3} r''^2 + \frac{7r'''^2}{5}\right) - 2.$$

Ainsi pour $r = 100$, on a $r' = 2$, $r'' = 4$, $r''' = 0$ et $i'_2 = 3$, $i''_4 = 85$, $i'''_0 = 1$. D'où $\Delta'_{100} = 8/21$ et pour $n = 210\,K + 100$,

$$N = 404\,670\,K^2 + 3\,572\,K + 91\,628.$$

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) Notes [26] et [14], *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 959 et 246, 1958, p. 205.

(2) Pour un polygone *rationnel non réticulaire* le coefficient de n^1 est une fonction périodique de n.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur la source associée à la torsion intervenant dans la théorie du principe d'Huygens pour le solide isotrope.* Note (*) de M. **Pierre Boillet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Complétant un travail antérieur (1) sur l'application du principe d'Huygens aux ondes élastiques se propageant dans un solide isotrope, on montre que l'action physique accomplie par la source secondaire et qui justifie l'introduction d'un terme complémentaire dans l'équation de la torsion consiste en un relâchement des forces de cohésion.

Dans le travail cité (1), on montrait qu'une onde produite dans un solide de densité ρ par des sources de vibrations et caractérisée par une vitesse vibratoire $V(x, y, z, t)$, une dilatation $\theta(x, y, z, t)$ une torsion $T(x, y, z, t)$, pouvait être retrouvée dans le domaine extérieur à une surface σ qui entoure toutes les sources, en intégrant les équations

$$(\mathrm{I})\quad \left\{\begin{array}{ll} (1) & \dfrac{\partial V'}{\partial t} = c'^2 \operatorname{grad}\theta' - 2c''^2 \operatorname{rot} T' + \varphi, \\ (2) & \dfrac{\partial \theta'}{\partial t} = \operatorname{div} V' - A, \\ (3) & \dfrac{\partial T'}{\partial t} = \dfrac{1}{2}\operatorname{rot} V' + B. \end{array}\right.$$

φ, A, B sont nuls partout sauf sur σ où ils sont infiniment grands et y satisfont aux conditions de traversée de la face — à la face +, représentées par les relations suivantes :

$$(1)\qquad \int_-^+ \varphi\, dz = -c'^2 n\theta + 2c''^2 n \wedge T,$$

$$(2)\qquad \int_-^+ A\, dz = nV,$$

$$(3)\qquad \int_-^+ B\, dz = n \wedge V,$$

n, vecteur unitaire normal à la surface;
A, B et φ représentent mathématiquement les sources secondaires.

On interprétait A comme témoin d'une création de matière, B s'avérant nécessaire pour que la matière créée par A apparaisse dans l'état de torsion voulu et φ, pour compenser le déséquilibre dynamique dû à la différence d'état du solide, de part et d'autre de σ.

Insuffisantes en ce que la manière dont on peut, en principe, réaliser la source B n'était pas indiquée et en ce qu'on n'expliquait pas pourquoi $\rho \int_-^+ \varphi\, dz$ est, comme le montre (1) différente de la force de pression oblique par unité de surface σ qu'exerce le solide extérieur sur le solide

intérieur et qui vaut

$$P = \rho(c'^2 n\theta - 2c''^2 n \wedge T) - 2c''^2\Gamma, \tag{4}$$

avec

$$\Gamma_x = n \operatorname{rot}(\delta \wedge i), \qquad \Gamma_y = n \operatorname{rot}(\delta \wedge j), \qquad \Gamma_z = n \operatorname{rot}(\delta \wedge k). \tag{5}$$

δ, vecteur de déplacement;
i, j, k, vecteurs unitaires des axes de coordonnées,
ces interprétations demandent à être complétées.

Tel est notre sujet.

Pour un solide homogène et isotrope de densité ρ soumis à une force de volume ρf, les équations du premier ordre sont

$$(\mathrm{II}) \quad \begin{cases} (1) & \dfrac{\partial V}{\partial t} = c'^2 \operatorname{grad} \theta - 2c''^2 \operatorname{rot} T + f, \\ (2) & \dfrac{\partial \theta}{\partial t} = \operatorname{div} V, \\ (3) & \dfrac{\partial T}{\partial t} = \dfrac{1}{2} \operatorname{rot} V. \end{cases}$$

La discussion de (II_1) montre immédiatement que, σ limitant un volume ω,

$$\int_\omega (\rho c'^2 \operatorname{grad} \theta - 2\rho c''^2 \operatorname{rot} T)\, d\omega = \int_\sigma (\rho c'^2 n\theta - 2\rho c''^2 n \wedge T)\, dS$$

est la résultante des forces de contact du voisinage de ω sur cette partie du solide.

D'autre part on a montré que si

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} + c'^2 \operatorname{grad} A + 2c''^2 \operatorname{rot} B, \tag{6}$$

on a $V' = V$, de sorte que la force d'inertie totale est la même dans (I) et dans (II). Si $\rho\varphi$ représente encore une force extérieure,

$$\int_\sigma (\rho c'^2 n\theta'_1 - 2\rho c''^2 n \wedge T')\, dS$$

doit être une nouvelle valeur de l'action de contact sur ω. Une conséquence des termes complémentaires A et B du système (I) est donc la variation des actions de contact, ce qui peut être obtenu.

a. par création de matière, l'introduction d'atomes intersticiels diminuant la distance moyenne des atomes;

b. par relâchement des forces d'interaction entre les atomes : fluidification.

Nous ne nous occuperons ici que de cette dernière.

Fluidification du milieu. — Si l'on divise par un nombre Q (x, y, z) les forces de liaison des atomes d'un solide, la résultante des interactions d'un volume de ce solide avec son voisinage est modifiée; $\rho\theta$ T sont inchangés,

mais c'^2 et c''^2 sont divisés par Q. On établit facilement qu'en une telle hypothèse (II_1) devient, en introduisant $\theta' = \theta/Q$, $T' = T/Q$,

$$\frac{\partial V}{\partial t} = c'^2 \operatorname{grad} \theta' - 2c''^2 \operatorname{rot} T' + 2c''^2 \gamma + \varphi_e, \tag{7}$$

$\rho\varphi_e$, force de volume extérieure;
γ, vecteur de composantes :

$$\operatorname{grad}\frac{1}{Q}\cdot\operatorname{rot}(\delta \wedge i),\quad \operatorname{grad}\frac{1}{Q}\cdot\operatorname{rot}(\delta \wedge j),\quad \operatorname{grad}\frac{1}{Q}\cdot\operatorname{rot}(\delta \wedge k).$$

En posant $\varphi = \varphi_e + 2\,c''^2\gamma$ et en joignant à l'équation (7) :

$$\frac{\partial \theta'}{\partial t} = \frac{1}{Q}\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial t} - \left(1 - \frac{1}{Q}\right)\frac{\partial \theta}{\partial t} = \operatorname{div} V - A, \qquad A = \left(1 - \frac{1}{Q}\right)\frac{\partial \theta}{\partial t},$$
$$\frac{\partial T'}{\partial t} = \frac{1}{Q}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{1}{Q} - 1\right)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{2}\operatorname{rot} V + B, \qquad B = \left(\frac{1}{Q} - 1\right)\frac{\partial T}{\partial t},$$

on voit qu'on est ramené à un système de type (II), ce qui montre que la fluidification permet d'introduire les sources. Mais cette action physique ne fait que faciliter le mouvement, donc l'extraction des atomes et ne permet pas d'en faire sortir d'un volume ω plus qu'il n'en contenait initialement. C'est dire que si l'on impose un mouvement $V(x, y, z, t)$ tel que la quantité de matière extraite de ω à l'instant t soit supérieure à celle qu'il contenait à l'instant o, aucune fluidification ne permettra de définir un terme A satisfaisant.

Aucune restriction semblable n'existe pour B.

Dans l'hypothèse de fluidification on a, d'après (7)

$$\int_-^+ \varphi_e\, dz = c'^2 n\,\theta = 2c''^2 n \wedge T - 2c''^2 \int_-^+ \gamma\, dz. \tag{8}$$

Or un calcul simple montre, à partir de composantes de γ d'une part et de celles de Γ d'autre part, que

$$-\Gamma = \int_-^+ \gamma\, dz,$$

de sorte qu'en comparant (8) à (4) on voit que $\int_-^+ \varphi_e\, dz = P$.

On voit ainsi que l'action de fluidification en même temps qu'elle permet d'introduire le terme B dans (I_3), explique l'anomalie de φ signalée dans l'introduction.

(*) Séance du 20 avril 1960.
(1) P. Boillet, *Thèse*, Paris (*Cahiers de Physique*, 11, 1957, p. 30).

ÉLASTICITÉ. — *Un principe du type de Thomson pour l'équilibre d'une plaque encastrée chargée.* Note (*) de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

Le principe du minimum de l'énergie potentielle permet d'évaluer par défaut l'intégrale d'énergie Q; voici un principe permettant de l'évaluer par excès; l'idée de base est la construction de *problèmes auxiliaires à une dimension*, *cf.* (1), et remonte à un travail de Payne-Weinberger (2). Plaque uniformément chargée : une spécialisation fournit des évaluations particulièrement rapides.

1. Nous étudions le problème aux limites : $\Delta\Delta u = p(x, y)$ dans un domaine G du plan, $u = \partial u/\partial n = 0$ sur sa frontière Γ; nous nous intéressons à l'intégrale d'énergie $Q = \iint_G (\Delta u)^2\, dA = \iint_G pu\, dA$, où dA est l'élément d'aire. Le principe du minimum de l'énergie potentielle [qui est du type de Dirichlet, *cf.* (3)] dit que

$$Q = \operatorname{Max}_{v} \iint_G [2pv - (\Delta v)^2]\, dA = \operatorname{Max}_{v} \left\{ \frac{\left(\iint pv\, dA\right)^2}{\iint (\Delta v)^2\, dA} \right\},$$

où $v(x, y)$ doit être deux fois dérivable et satisfaire la condition d'encastrement $v = \partial v/\partial n = 0$ sur Γ.

2.1. Choisissons arbitrairement les axes orthogonaux $\vec{x}$, $\vec{y}$, et soient $\vec{\xi}$, $\vec{\eta}$ les directions de leurs bissectrices; ces quatre directions seront maintenues fixes. Choisissons dans G quatre fonctions f_1, f_2, f_3, f_4 telles que :

(*a*) f_1 soit, sur chaque segment parallèle à $\vec{x}$, *continue* (*en* x) et quatre fois dérivable; de même f_2 sur tout segment $\|\vec{y}$; f_3 sur tout segment $\|\vec{\xi}$; f_4 sur tout segment $\|\vec{\eta}$;

(*b*) $f_1 = f_{1_x} = f_2 = f_{2_y} = f_3 = f_{3_\xi} = f_4 = f_{4_\eta} = 0$ sur Γ.

Sur tout segment $s \| \vec{x}$ dans G et à extrémités sur Γ, $f_1(x, y_0)$ est l'extrémale du problème auxiliaire à une dimension :

$$\int_S (2q(x)v(x) - v''^2(x))\, dx = \operatorname{Max} \quad \text{avec} \quad v = v' = 0 \quad \text{aux deux extrémités,}$$

où nous avons posé $q(x) = f_{1_{xxxx}}(x, y_0)$; le maximum vaut $\int_S f_{1_{xx}}^2\, dx$; $u(x, y_0)$ est concurrente pour ce problème auxiliaire, donc

$$\int_S [2f_{1_{xxxx}} u(x, y_0) - u_{xx}^2(x, y_0)]\, dx \leq \int_S f_{1_{xx}}^2\, dx;$$

intégrons cette inégalité par rapport à y_0; additionnons-lui les inégalités analogues relatives aux directions $\vec{y}$, $\vec{\xi}$, $\vec{\eta}$; nous obtenons

$$\iint_G \left[2(f_{1_{xxxx}} + f_{2_{yyyy}} + f_{3_{\xi\xi\xi\xi}} + f_{4_{\eta\eta\eta\eta}})u - \frac{3}{2}(\Delta u)^2 \right] dA \leq \iint_G (f_{1_{xx}}^2 + f_{2_{yy}}^2 + f_{3_{\xi\xi}}^2 + f_{4_{\eta\eta}}^2)\, dA;$$

sous la *condition*

$$f_{1xxxx}+f_{2yyyy}+f_{3\xi\xi\xi\xi}+f_{4\eta\eta\eta\eta}=\frac{3}{2}p(x,y), \tag{1}$$

nous avons donc

$$Q\leqq\frac{2}{3}\iint_G(f_{1xx}^2+f_{2yy}^2+f_{3\xi\xi}^2+f_{4\eta\eta}^2)\,dA. \tag{2}$$

Si l'on a choisi $f_1=f_2=f_3=f_4=u$, les conditions (*a*), (*b*) et (1) sont satisfaites et l'on a l'égalité dans (2); donc

$$Q=\frac{2}{3}\operatorname*{Min}_{\text{choix de }f_1,f_2,f_3,f_4}\iint_G(f_{1xx}^2+f_{2yy}^2+f_{3\xi\xi}^2+f_{4\eta\eta}^2)\,dA. \tag{3}$$

Remarque. — Cette méthode est essentiellement différente de celle de Z. H. Rafalson (4), *cf.* I. S. Sokolnikoff (5), qui est voisine de celle de A. Weinstein pour les plaques vibrantes.

2.2. Soient $\vec{\alpha}$, $\vec{\beta}$, $\vec{\gamma}$ *trois* directions fixes formant des angles de 120°. Considérons trois fonctions auxiliaires f, g, h dans G, telles que :

(*a*) f soit, sur chaque segment parallèle à $\vec{\alpha}$, *continue* (*en* α) et quatre fois dérivable; de même g sur tout segment $\|\vec{\beta}$; et h sur tout segment $\|\vec{\gamma}$;

(*b*) $f=f_\alpha=g=g_\beta=h=h_\gamma=0$ sur Γ.

$$f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}+g_{\beta\beta\beta\beta}+h_{\gamma\gamma\gamma\gamma}=\frac{9}{8}p(x,y). \tag{1'}$$

Alors le principe prend la forme

$$Q=\frac{8}{9}\operatorname*{Min}_{\text{choix de }f,g,h}\iint_G(f_{\alpha\alpha}^2+g_{\beta\beta}^2+h_{\gamma\gamma}^2)\,dA. \tag{3'}$$

3. *Plaque encastrée uniformément chargée : évaluation rapide de* Q. — Nous supposons ici $p=$ Cte; une *spécialisation* facile consiste à prendre (*cf.* § 2.1) $f_{1xxxx}=$ Cte, $f_{2yyyy}=$ Cte, $f_{3\xi\xi\xi\xi}=$ Cte, $f_{4\eta\eta\eta\eta}=$ Cte; la somme de ces quatre constantes doit être $(3/2)p$; on les choisit en sorte d'optimaliser la borne obtenue pour Q, ce qui conduit à l'évaluation suivante :

Soit $L_{\vec{x}}$ la longueur d'un segment parallèle à $\vec{x}$ dans G, à extrémités sur Γ; je définis

$$M_{\vec{x}}=\int_G L_{\vec{x}}^5\,dn_{\vec{x}} \tag{4}$$

où $dn_{\vec{x}}(=dy)$ est l'élément de longueur normal à $\vec{x}$. Alors

$$Q\leqq\frac{p^2}{480}\left(\frac{1}{M_{\vec{x}}}+\frac{1}{M_{\vec{y}}}+\frac{1}{M_{\vec{\xi}}}+\frac{1}{M_{\vec{\eta}}}\right)^{-1}. \tag{5}$$

L'inégalité correspondante avec *trois* directions privilégiées (*cf* § 2.2) est

$$Q\leqq\frac{p^2}{640}\left(\frac{1}{M_{\vec{\alpha}}}+\frac{1}{M_{\vec{\beta}}}+\frac{1}{M_{\vec{\gamma}}}\right)^{-1}. \tag{5'}$$

Les évaluations (5) et (5′) sont explicites. *Pour le cercle et pour le cas limite d'un long rectangle (∾ bande infinie), ces bornes supérieures se confondent avec la valeur exacte.*

4. Ces résultats confirment le point de vue suivant : *la liberté essentielle accordée par le principe de Thomson* [*cf.* ([3])] ne réside pas dans l'effacement des conditions aux limites, mais bien dans la *décomposition en problèmes à une dimension* et dans les *discontinuités admises*. L'effacement des conditions aux limites s'avère inutile, et diminue la précision des évaluations. Un tel raisonnement, appliqué à la *rigidité à la torsion* P d'une barre prismatique à profil simplement connexe ([6]), donne :

$$(6) \qquad P \leqq \frac{1}{3} \frac{\tilde{M}_{\vec{x}} \tilde{M}_{\vec{y}}}{(\tilde{M}_{\vec{x}} + \tilde{M}_{\vec{y}})}, \qquad \text{où} \quad \tilde{M}_{\vec{x}} = \int_G L_{\vec{x}}^3 \, dy;$$

cette inégalité est plus précise que l'évaluation connue $P \leqq 4 I_1 I_2/(I_1 + I_2)$ (I_1 et I_2 sont les moments d'inertie principaux).

(*) Séance du 25 avril 1960.

([1]) J. HERSCH, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1074.

([2]) L. E. PAYNE et H. F. WEINBERGER, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 5, 1957, p. 171-182.

([3]) G. PÓLYA et G. SZEGÖ, *Isoperimetric Inequalities in Mathematical Physics*, Princeton University Press, 1951.

([4]) Z. H. RAFALSON, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 64, 1949, p. 779.

([5]) I. S. SOKOLNIKOFF, *Mathematical Theory of Elasticity*, Mc Graw-Hill, 1956, p. 432.

([6]) M. H. PROTTER (Tech. Report n° 8, A.F.O.S.R., Univ. of California, Berkeley, 1958) annonce un prochain travail sur l'évaluation par excès de P; sa méthode est probablement très proche de la mienne.

(*Institut Battelle, Genève,*
et École Polytechnique Fédérale, Zurich.)

ÉLASTICITÉ. — *Répartition des contraintes dans un demi-plan.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Les effets de forces sur la frontière et de forces ou couples concentrés en des points du demi-plan sont successivement étudiés.

1. Une fonction biharmonique complexe $l(\zeta, z_0, \varepsilon)$ est définie par

$$4\pi l = (\alpha - \varepsilon\bar{\alpha})(\zeta - \zeta_0)\ln(\zeta - \zeta_0) + i\mathrm{A}(z_0)(\zeta - \zeta_0)^2 + \mathrm{B}(z_0, \varepsilon)(\zeta - \zeta_0) + \mathrm{C}(z_0, \varepsilon).$$

La fonction réelle A et les fonctions B, C, sont arbitraires. $\zeta = z + \varepsilon\bar{z}$ est la variable biharmonique et $\zeta_0 = (1 + \varepsilon) z_0$ sa valeur pour $z = z_0$ réel.

2. La fonction l définit la fonction de contrainte φ et sa conjuguée biharmonique ψ par

$$2 l_\zeta = \varphi_{\bar{z}} + i\psi_{\bar{z}} + \varepsilon(\varphi_z + i\psi_z).$$

L'élimination des imaginaires conjugués ψ_z et $\psi_{\bar{z}}$ fournit

$$4\pi\varphi_z = \bar{\alpha}\ln\left(\frac{\bar{z} - z_0}{z - z_0}\right) + \alpha\frac{\bar{z} - z_0}{z - z_0} + \bar{\mathrm{B}} + \frac{\partial \mathrm{B}}{\partial \varepsilon}.$$

Sur l'axe réel, où $\bar{z} = z$, le second terme se réduit à α, indépendant de z comme les deux derniers termes. Par contre, le premier terme est nul pour $z > z_0$ et égal à $-2\pi i\bar{\alpha}$ lorsque $z < z_0$.

3. La résultante des efforts qui s'exercent sur une ligne, vers la droite de cette ligne pour un sens de description, est le produit par $-2i$ de la variation de $\varphi_{\bar{z}}$. Par conséquent :

— l'effort exercé sous tout segment de l'axe réel ne comprenant pas z_0 est nul;

— l'effort exercé sur une ligne du demi-plan supérieur joignant un point de l'axe réel, où $z > z_0$, à un autre point de cet axe, où $z < z_0$, est α.

4. Le calcul montre en outre que la variation du coefficient de ε dans $l - (\zeta - \zeta_0) l_\zeta$ a une partie réelle nulle le long de la ligne ci-dessus et le moment des efforts qui s'exercent sur cette ligne est nul.

La fonction L définit donc les contraintes exercées dans le demi-plan supérieur élastique par une force concentrée α appliquée en $z = z_0$ et équilibrée par une force $-\alpha$ à l'infini.

5. Si des forces $\alpha(z_0)\, dz_0$ sont réparties sur l'axe réel dans l'intervalle $z_1 < z < z_2$, la fonction biharmonique déterminant le champ des contraintes est

$$\mathrm{L}(\zeta, \varepsilon) = \int_{z_1}^{z_2} l(\zeta, z_0, \varepsilon)\, dz_0,$$

où l est la fonction définie au paragraphe 1 dans laquelle α est considéré comme une fonction de z_0.

Les fonctions arbitraires A, B, C sont choisies nulles si $\alpha(z_0)$ est une

fonction régulière et si z_1 et z_2 sont finis. Dans les autres cas, elles sont choisies de manière que l'intégrale converge dans le demi-plan ouvert, au moins pour des distributions $\alpha(z_0)$ qui sont dites admissibles.

6. La fonction biharmonique complexe $L_1(\zeta, \zeta_0, \bar{\zeta}_0, \varepsilon)$ dont dérive le champ d'une force α appliquée en un point z_0 du demi-plan supérieur est définie par

$$4\pi L_1 = (\alpha - \varepsilon\varpi\bar{\alpha})(\zeta - \zeta_0)\ln(\zeta - \zeta_0) + [(\alpha\varpi - \bar{\alpha})(\zeta - \bar{\zeta}_0) + (\bar{\alpha} + 2\varepsilon\bar{\alpha} + \varepsilon\varpi\alpha)(\zeta_0 - \bar{\zeta}_0)]\ln(\zeta - \bar{\zeta}_0) + 2\bar{\alpha}\frac{(\zeta_0 - \bar{\zeta}_0)^2}{\zeta - \bar{\zeta}_0},$$

où ϖ est lié au coefficient de Poisson m par

$$\varpi = 3 - 4m \qquad \text{ou} \qquad \varpi = \frac{3 - m}{1 + m},$$

selon que l'épaisseur est très grande ou très petite.

La dérivée φ_z de la fonction de contrainte, calculée sur l'axe réel, est constante et l'effort appliqué sur cet axe est nul. Le déplacement est uniforme et le couple est nul sur un contour du demi-plan supérieur enfermant la singularité $\zeta = \zeta_0$.

7. La fonction biharmonique complexe $L_2(\zeta, \zeta_0\, \bar{\zeta}_0, \varepsilon)$ dont dérive le champ d'un couple $\mathcal{C}$ appliqué en un point z_0 du demi-plan supérieur est définie par

$$4\pi L_2 = -i\mathcal{C}\left[\varepsilon\ln(\zeta - \zeta_0) + (1 + \varepsilon)\ln(\zeta - \bar{\zeta}_0) - \varepsilon\frac{\zeta - \zeta_0}{\zeta - \bar{\zeta}_0}\right].$$

Le calcul montre encore que l'effort appliqué sur l'axe réel est nul et que le déplacement est uniforme sur un contour du demi-plan supérieur enfermant la singularité $\zeta = \zeta_0$. La résultante des efforts appliqués à ce contour est nulle.

8. Les diverses singularités introduites sont de même nature que celles qui furent utilisées dans une précédente Note (1) traitant de la répartition des contraintes dans un disque.

Les effets d'un chargement quelconque sont obtenus par intégration des effets des charges réparties et sommation de ceux des charges concentrées.

(*) Séance du 25 avril 1960.
(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 945.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Écoulement plan de Couette d'un gaz rayonnant.* Note de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Les axes Ox et Oy sont respectivement parallèle et perpendiculaire aux parois de l'écoulement $y = 0$ et $y = d$. La paroi inférieure est immobile, alors que la paroi supérieure est animée de la vitesse uniforme U parallèlement à Ox. L'écoulement recherché est permanent et invariant par les translations parallèles à Ox. On désigne par p, T, ρ la pression, la température et la masse spécifique du gaz, supposé en équilibre chimique; on désigne également par μ et k les coefficients usuels de viscosité et de conductibilité thermique, et par

$$\tau = \mu \frac{du}{dy}, \tag{1}$$

la contrainte de cisaillement. Les équations d'Euler montrent que p et τ sont des constantes du mouvement. Les deux fonctions inconnues fondamentales du problème sont donc : $u(y)$ donnant la répartition des vitesses et $T(y)$. L'une des équations est (1), l'autre étant l'équation de l'énergie. Soient $\varepsilon_p(T)$ le pouvoir émissif global de la paroi à la température T, et $\varepsilon_g(T, p)$ le pouvoir émissif global d'une lame de gaz d'épaisseur unité, lorsque la température est T et que la pression est p. Dans ces conditions, l'équation de l'énergie s'écrit

$$\tau u + k\frac{dT}{dy} - Q = \left(k\frac{dT}{dy} - Q\right)_{y=0} = \tau U + \left(k\frac{dT}{dy} - Q\right)_{y=d}, \tag{2}$$

où

$$(3)\quad \begin{cases} (a) & Q = \sigma\varepsilon_p(T_0)T_0^4 - \sigma\varepsilon_p(T_1)T_1^4 + Q^*(y), \\ (b) & Q^* = \displaystyle\int_0^y \sigma\varepsilon_g[T(y'), p]\,T^4(y')\,dy' - \int_y^d \sigma\varepsilon'_g\,T'^4\,dy', \end{cases}$$

désigne le flux de chaleur transmis par rayonnement, σ étant la constante de Stefan, et T_0, T_1 les températures des parois inférieure et supérieure respectivement. L'expression (3) n'est qu'approchée et valable seulement si $\varepsilon_g d \ll 1$. Cette dernière hypothèse est très raisonnable : pour $T = 8\,000^\circ K$, $p = 1$ atm, $d = 1$ cm, on a $\varepsilon_g d \simeq 10^{-3}$.

2. L'équation (1), où μ et τ sont positifs, montre qu'on peut substituer u à y comme variable indépendante. L'équation (2) conduit alors à introduire l'expression

$$\int_0^T \frac{k(T', p)}{\mu(T', p)}\,dT' = \Theta(T, p) = U^2\overline{\Theta}(T, p), \tag{4}$$

dont l'interprétation est simple si la chaleur spécifique à pression constante ainsi que le nombre de Prandtl du gaz sont indépendants de la température. En effet, M désignant le nombre de Mach local on a alors

$(\gamma - 1) \Pr M^2 \bar{\Theta} = 1$. Soit μ_r un coefficient de viscosité de référence; compte tenu de la relation $\tau d = \int_0^U \mu\, du$, l'expression (3 *b*) de Q^* conduit à introduire la combinaison

$$F = \frac{\sigma \varepsilon_g T^4 d^2}{\mu_r U^2}, \tag{5}$$

qui caractérise l'importance relative de l'énergie rayonnée et de l'énergie dissipée par frottement. Finalement, en posant $\mu = \mu_r \bar{\mu}$, $u = U\bar{u}$, et en désignant par $\bar{\Theta}_0$ et $\bar{\Theta}_1$ les valeurs de $\bar{\Theta}$ qui correspondent aux températures T_0 et T_1 des parois, on trouve l'équation fondamentale du problème sous la forme suivante :

$$(6)\quad \begin{cases} (a) & \bar{\Theta} = \bar{\Theta}_0 + \bar{u}(\bar{\Theta}_1 - \bar{\Theta}_0) + \frac{1}{2}\bar{u}(1-\bar{u}) - \mathfrak{F}[\bar{\Theta}(\bar{u})], \\ (b) & \mathfrak{F}[\bar{\Theta}(\bar{u})] = \dfrac{2(1-\bar{u})\displaystyle\int_0^{\bar{u}} F'\bar{\mu}'\bar{u}'\,d\bar{u}' + 2\bar{u}\int_{\bar{u}}^1 F'\bar{\mu}'(1-\bar{u}')\,d\bar{u}'}{\left(\displaystyle\int_0^1 \bar{\mu}\,d\bar{u}\right)^2}, \end{cases}$$

laquelle montre que, *dans les conditions de validité de l'analyse actuelle, l'effet du rayonnement est toujours de diminuer la température par rapport à la valeur obtenue en l'absence de rayonnement.* Lorsque l'équation (6) est résolue, la solution du problème s'achève très facilement, on a, en particulier

$$y\int_0^1 \bar{\mu}\,d\bar{u} = d\int_0^{\bar{u}} \bar{\mu}\,d\bar{u}.$$

3. Lorsque F est assez petit, la solution de (6) peut être obtenue par un procédé d'approximations successives convergent qu'il est facile d'expliciter. Dans le cas général il faut procéder indirectement. On introduit deux paramètres auxiliaires : d'une part $\alpha = \left(\int_0^1 \bar{\mu}\,d\bar{u}\right)^{-2}$, d'autre part la constante C de l'intégrale première

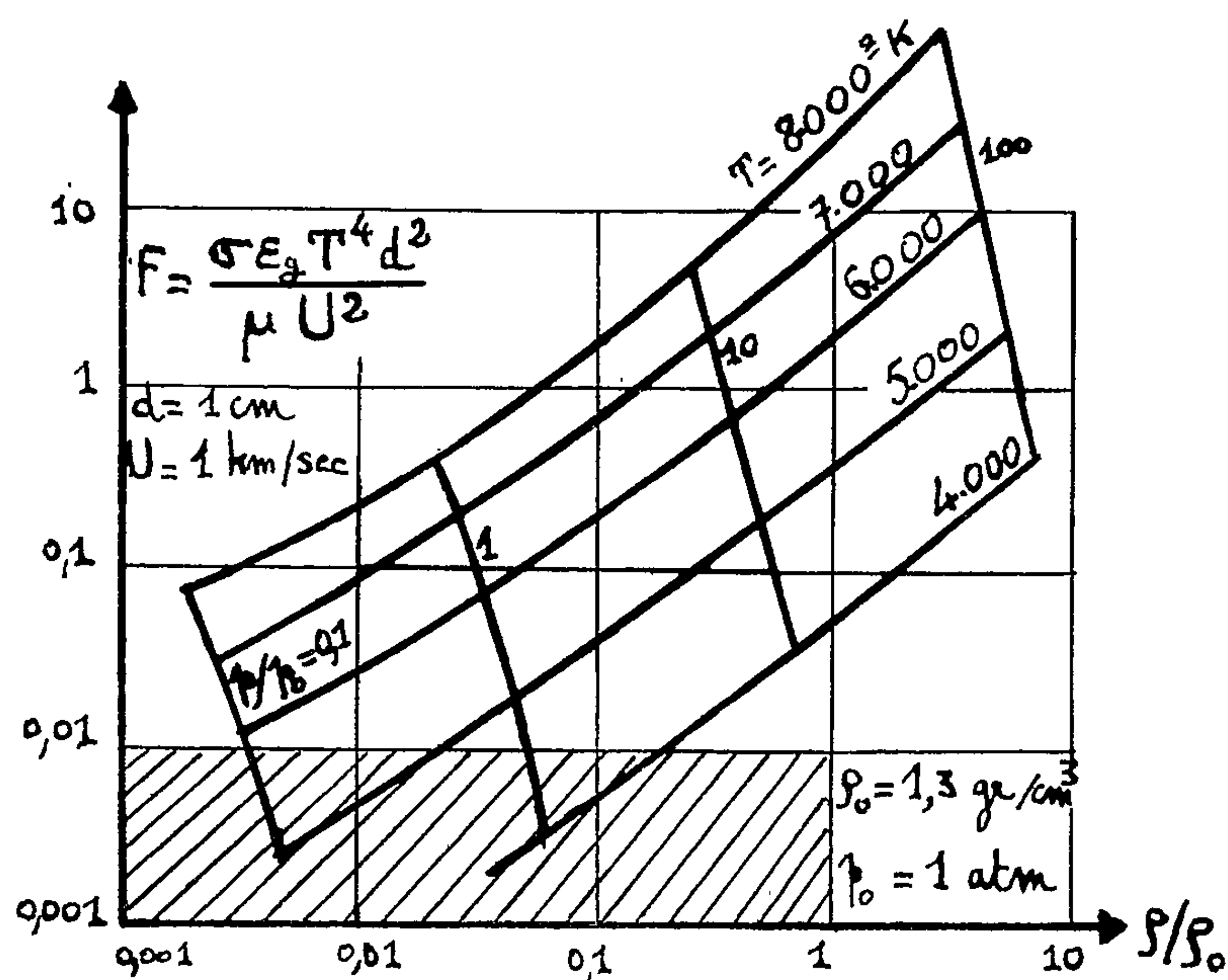
$$\left(\frac{d\bar{\Theta}}{d\bar{u}}\right)^2 = \Phi + C = 4\alpha\int_0^{\bar{\Theta}} F\bar{\mu}\,d\bar{\Theta} - \bar{\Theta} + C, \tag{7}$$

qui est obtenue en dérivant (6) deux fois, en multipliant le résultat par $d\bar{\Theta}/d\bar{u}$ et en intégrant. En considérant alors α et C comme les paramètres primitifs du problème, on cherche à déterminer $\bar{\Theta}_0$ et $\bar{\Theta}_1$ en exprimant qu'il existe une courbe intégrale de (7) passant par les points $(0, \bar{\Theta}_0)$, $(1, \bar{\Theta}_1)$, et que la condition $\int_0^1 \sqrt{\alpha}\,\bar{\mu}\,d\bar{u} = 1$ est satisfaite. Soit z une primitive en $\bar{\Theta}$, convenable, de $(\Phi + C)^{-1/2}$, et $f(z)$ une primitive convenable de $\sqrt{\alpha}\,\bar{\mu}(\Phi + C)^{-1/2}$, on est conduit à résoudre l'un ou l'autre

des systèmes suivants :

$$(\Sigma_1)\ \begin{cases} z_0 + z_1 = 1, \\ f(z_0) + f(z_1) = 1, \end{cases} \qquad (\Sigma_2)\ \begin{cases} |z_0 - z_1| = 1, \\ |f(z_0) - f(z_1)| = 1, \end{cases}$$

dont la discussion est immédiate et qui s'excluent mutuellement. Il ne reste plus alors qu'à faire varier indépendamment α et C pour obtenir toutes les configurations possibles.



4. Lorsque le flux de chaleur, transmis par rayonnement des gaz chauds à un véhicule hypersonique, est une fraction non négligeable du flux de chaleur de conduction provenant de l'échauffement cinétique par frottement dans la couche limite, il devient nécessaire de tenir compte des effets discutés dans la présente Note. On le fait généralement en calculant séparément les deux flux de chaleur et en les ajoutant. Ce procédé n'est applicable que si le couplage entre mouvement et rayonnement est négligeable. Dans le cas actuel, cela se produit si $F \ll 1$. Tel est le cas pour la zone hachurée de la figure ci-dessus, établie pour l'air, avec $U = 1$ km/s, $d = 1$ cm, $\mu_r = \mu(T)$.

THERMODYNAMIQUE. — *Le bilan énergétique de la solidification vitreuse et de la solidification cristalline.* Note (*) de Mme **Aniuta Winter**, transmise par M. Jean Lecomte.

Le calcul de la variation de l'enthalpie, lors de la solidification vitreuse et de la solidification cristalline, a montré que les bilans énergétiques de ces deux phénomènes sont du même ordre de grandeur.

Un liquide qui cristallise dégage à la température de fusion T_F une quantité de chaleur C_L, appelée chaleur latente de fusion. L'enthalpie H, la chaleur spécifique C_p du cristal sont donc plus faibles que celles du liquide.

Lorsqu'un liquide forme un verre, le dégagement de la chaleur C_L à la température T_F ne se produit pas, car la vitrification est un phénomène progressif : la fluidité, qui caractérisé le liquide, ne disparaît pas à une température bien définie, comme cela se passe lors d'une cristallisation, mais évolue graduellement en obéissant à des lois variables, suivant la région de température où l'on se trouve.

La même constatation s'applique au dégagement de chaleur lors du refroidissement : la quantité de chaleur dégagée ne subit aucun changement brusque au passage de T_F, et évolue régulièrement jusqu'à la température T_v égale approximativement aux deux tiers de T_F. Au-dessous de T_v, la quantité de chaleur dégagée diminue rapidement — mais sans discontinuité — jusqu'à une valeur comparable à celle du cristal correspondant. La température T_v, à laquelle cette valeur est atteinte, correspond à un nouveau changement d'allure dans le dégagement calorifique du verre : au-dessous de T_v, ce dégagement suit une loi similaire à celle du cristal.

Un exemple de ce comportement est donné par les courbes de la figure 1, qui représentent l'évolution de la chaleur spécifique C_p de la glycérine, en fonction de la température, lors de la vitrification et lors de la cristallisation ([1]). Dans les deux cas, les variations de l'enthalpie peuvent être déduites de ces courbes et comparées entre elles.

En effet, à pression constante, on a pour le cristal :

$$\Delta H_F = \Delta Q_F = C_L$$

et pour le verre :

$$\Delta H_v = \int_{T_v}^{T_F} C_p \, dT.$$

Dans le cas de la glycérine :

$$\Delta H_F = C_L = 47{,}5 \text{ cal} \quad ([2]),$$

$$\Delta H_v = 48 \text{ cal} \qquad \text{(intégration graphique de la courbe de la figure).}$$

On a donc

$$H_F \approx \Delta H_\nu.$$

Un résultat analogue est obtenu pour d'autres verres, tels que par exemple le verre de glucose, pour lequel on connaît également la courbe complète $C_p = f(T)$, liquide-verre et liquide-cristal [3].

Mais le nombre de verres, pour lesquels on dispose de données suffisantes pour effectuer l'intégration $\int_{T_\nu}^{T_F} C_p\,dT$ reste très restreint. Le plus fréquemment on ne connaît que la chaleur latente C_L, et, pour les températures inférieures à T_F, quelques points isolés de la courbe $C_p = f(T)$. Dans ces conditions, on est réduit à estimer grossièrement ΔH_ν admettant que

$$\Delta H_\nu = C_p(T_F - T_\nu) = \frac{C_p T_F}{3} \qquad \left(\text{puisque } T_\nu = \frac{2}{3} T_F\right),$$

où C_p est la valeur correspondant à une température intermédiaire entre T_ν et T_F, valeur évaluée par extrapolation des points connus sur la courbe $C_p = f(T)$.

L'approximation consiste donc à remplacer $\int_{T_\nu}^{T_F} C_p\,dT$ par le rectangle tracé en traits interrompus sur la figure.

Le tableau I présente la comparaison des résultats ainsi obtenus avec les chaleurs latentes C_L correspondantes.

TABLEAU I.

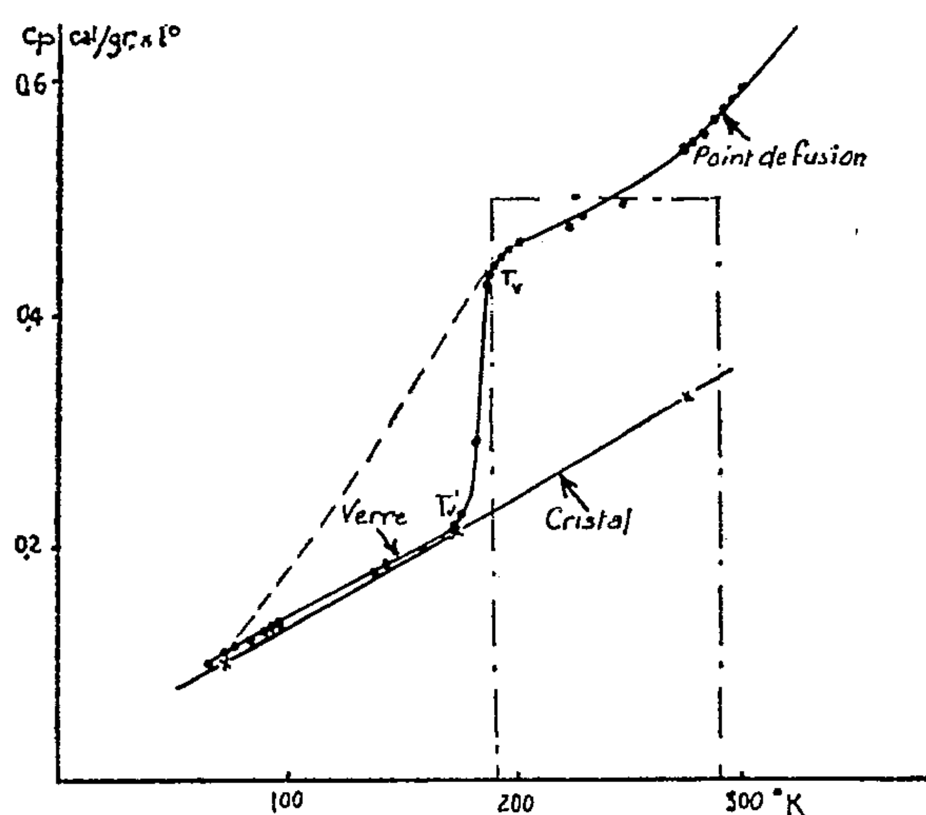
	T (°K).	C_p (cal/g).	C_L (obs) (cal).	H_ν (calc) (cal).
SiO_2CaO	1473	0,236 [6]	100 ± 15 % [4]	116
SiO_2MgO	1548	0,262 [6]	135 [4]	135
$2SiO_2CaOMgO$	1498	0,244 [6]	102 ± 15 % [4]	122
$2SiO_2Al_2O_3CaO$	1493	0,240 [6]	105 ± 15 % [4]	119
$6SiO_2Al_2O_3K_2O$	1443	0,243 [6]	> 85 [4]	117
$3SiO_2CaOMgO$	1473	0,230 [6]	90 ± 15 % [4]	112
$PbCl_2$	758	0,080 [2]	20,9 [2]	20,3
$Na_2OHPO_4\,12H_2O$	309	0,590 [2]	66,8 [4]	61
Alcool éthylique	156	0,456 [2]	24,9 [2]	23,7
Glycérine	291	0,502 [2]	47,5 [2]	49,5

Vu l'imperfection de la méthode de calcul de ΔH_ν (les valeurs de T_ν et de C_p sont très imparfaitement connues) qui ne pouvait prétendre qu'à une indication d'ordre de grandeur, la concordance entre les valeurs des deux dernières colonnes peut être jugée satisfaisante.

Cette égalité entre ΔH_F et ΔH_ν, égalité qui dépend essentiellement de la variation de C_p du liquide verrogène avec la température, constitue un élément important dans l'interprétation physique de l'allure de la courbe $C_p = f(T)$.

La forme exacte de cette courbe dépend de la vitesse de refroidissement. Un refroidissement rapide augmente la pente et la déplace vers les tempé-

ratures plus élevées. Certains auteurs ([5]) considèrent qu'une vitesse de refroidissement suffisamment lente permettrait d'obtenir une courbe à pente uniforme (en pointillé sur la figure).



Mais si la courbe en pointillé représentait l'équilibre, la valeur de l'intégrale $\Delta H = \int_{T_v}^{T_F} C_p dT$ serait plus grande et, par conséquent, l'enthalpie du verre ou son énergie interne plus faible que celle du cristal correspondant, résultat manifestement improbable du point de vue thermodynamique.

Il semble donc que le changement brusque de la pente de $C_p = f(T)$ correspond bien à un phénomène physique inhérant au processus de la vitrification.

(*) Séance du 4 avril 1960.

([1]) F. SIMON, *Annal. Phys.*, 2, 1922, p. 241.

([2]) *Handbook of Chemistry and Physics*, Rubber Publishing CO, Cleveland, OHIO, 1953.

([3]) G. S. PARK et S. B. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1423.

([4]) LANDOLT et BORNSTEIN, *Physikalische Chemische Tabellen*, Springer-Verlag, Berlin.

([5]) J. C. OBLAD et R. F. NEWTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2495; G. O. JONES, *J. Soc. Glass Techn.*, 32, 1948, p. 385.

([6]) G. W. MOREY, *The Properties of Glass*, Reinhold Publishing Corporation, 1954.

THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉE. — *Détermination dynamique de la conductibilité thermique du gaz carbonique à différentes températures.* Note (*) de MM. **Jacques Robin**, **Pierre Dewasnes** et **Claude Mabboux**, présentée par M. René Perrin.

Le coefficient de conductibilité thermique d'un gaz peut faire l'objet d'une mesure relative en dynamique à l'aide d'une cellule d'analyse de gaz à thermistances de géométrie bien définie.

La conductibilité thermique est une propriété couramment mise à profit aujourd'hui soit pour déterminer la composition d'un mélange binaire de gaz [1], soit pour détecter et doser les espèces chimiques séparées par une colonne chromatographique et entraînées par le gaz porteur. On utilise pour cela des cellules à deux compartiments, l'un parcouru par un gaz à analyser et l'autre par un gaz pur qui est alors l'un des constituants du mélange binaire ou le gaz porteur dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse. Au passage, ces gaz modifient les pertes calorifiques de corps chauds constitués par des fils métalliques ou par des thermistances, parcourus par un courant électrique (fourni à puissance constante) et montés dans un pont de Wheatstone. Le déséquilibre du pont, par rapport aux conditions pour lesquelles le même gaz pur parcourt les deux compartiments est une indication de la composition du mélange à analyser. Habituellement, ces cellules ne sont utilisées qu'à des fins analytiques et non pour déterminer la conductibilité thermique d'un gaz. En effet, leur géométrie et leurs conditions d'emploi, dans lesquelles les gaz circulent au lieu d'être stationnaires, ne facilitent pas le calcul absolu des coefficients de conductibilité et l'on peut craindre que la mesure ne soit faussée par l'intervention de la capacité calorifique des gaz (liée au débit massique et à la chaleur spécifique) ou par des phénomènes de convexion.

En fait, la présente Note a pour but de montrer qu'il est possible d'effectuer des mesures relatives du coefficient de conductibilité thermique d'un gaz quelconque, par exemple le gaz carbonique à la pression atmosphérique et à diverses températures.

La cellule de mesure (*fig.* 1) est constituée [2] par un bloc en acier inoxydable (1) percé de deux cheminées (2 et 2′) de 3,5 mm de diamètre intérieur, munies chacune de deux canalisations d'entrée ou de sortie des gaz (3, 4, 3′ et 4′). A l'intérieur de celles-ci, on place un tube coaxial (7 et 7′) de 0,1 mm d'épaisseur et de 2,2 mm de diamètre extérieur, brasé à l'argent sur le bloc en acier par l'intermédiaire des deux rondelles (5, 6, 5′ et 6′). Dans chaque tube, qui reste ouvert vers l'extérieur, on enfonce à frottement doux un petit tube de verre (*fig.* 2) contenant trois thermistances isolées les unes des autres (20, 21, 22, 20′, 21′ et 22′). Ces dernières

se trouvent ainsi protégées du contact de gaz susceptibles de les altérer, tels que des gaz corrosifs ou simplement réducteurs (hydrogène).

Les thermistances (20 et 20′) dites « thermistances de chauffage » de faible résistance (4 000 Ω à la température ambiante) apportent les calories nécessaires en travaillant dans la partie de pente négative de leur caractéristique. La chaleur qu'elles dégagent se trouve diffusée par les tubes de verre et d'acier de sorte que le gaz circulant dans chaque cheminée ne peut jamais être à plus de 30° au-dessus de la température du bloc.

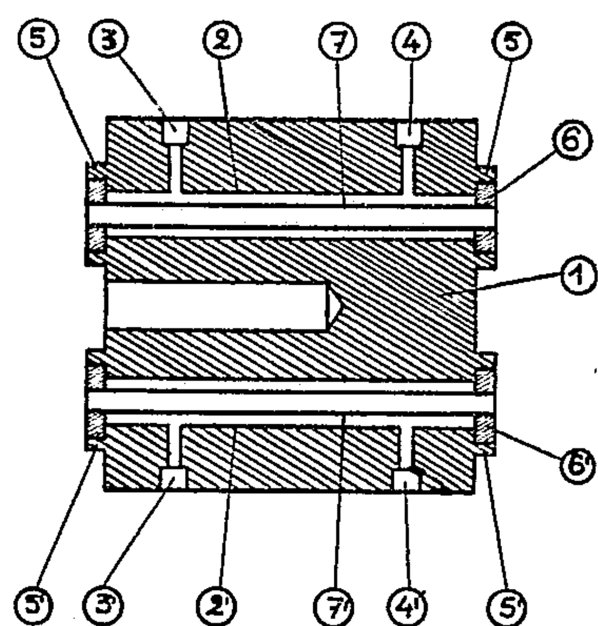


Fig. 1.

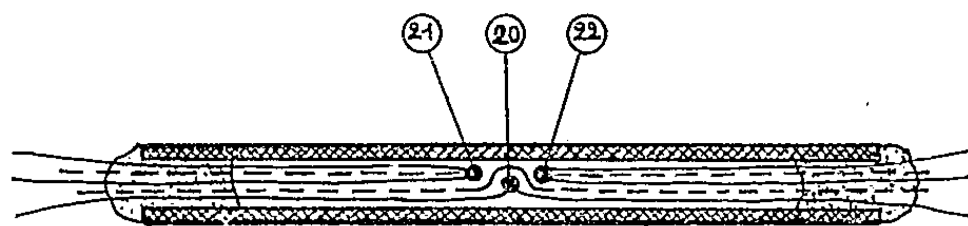


Fig. 2.

Les thermistances (21, 22, 21′ et 22′) dites « thermistances détectrices », de forte résistance (100 000 Ω à la température ordinaire) mesurent la température au voisinage des thermistances de chauffage en travaillant avec une grande sensibilité dans la partie positive de leur caractéristique. Elles seules sont montées en pont de Wheatstone en courant continu. La tension de déséquilibre du pont est utilisée comme grandeur d'entrée d'un potentiomètre électronique enregistreur par l'intermédiaire d'un diviseur de tension.

Cet ensemble de mesure est placé dans un thermostat à mieux que ± 0°,1. Un thermomètre à résistance de platine, disposé dans le bloc, permet d'en repérer la température et, dans ce qui suit, nous considérons en première approximation que cette détermination donne la température moyenne des gaz qui le parcourent.

D'après la géométrie de la cellule, on peut calculer que, dans le cas où elle contiendrait un gaz stationnaire, le produit des nombres de Grashof et de Prandtl serait inférieur à 700. Ceci signifie qu'en l'absence de circulation des gaz la convexion naturelle n'interviendrait que de façon négligeable dans l'échange thermique. En fait, les gaz circulent à des débits de quelques grammes par heure. Nous établissons donc une convexion forcée mais du fait de sa lenteur, nous pouvons espérer que l'échange thermique reste uniquement fonction de la conductibilité thermique des gaz.

Nous avons vérifié par ailleurs que la capacité calorifique n'intervient pas. En effet, lorsqu'un gaz traverse l'un des compartiments et un autre gaz l'autre compartiment au même débit massique, le signal observé est indépendant de ce débit commun dans le domaine de débits étudié. Nous avons mesuré les signaux fournis par les trois couples de gaz : azote-argon, argon-gaz carbonique et azote-gaz carbonique entre 40 et 180°, chacun de ces gaz traversant la cellule au même débit massique de 4,0 et 4,7 g/h selon la série d'expériences. Les valeurs mesurées dépendent d'une part, des différences des coefficients de conductibilité thermique des gaz à la température considérée et, d'autre part, de la sensibilité propre de la cellule de mesure, qui décroît rapidement quand la température croît. Les valeurs moyennes adoptées par Agron et Taylor [3] pour les coefficients de conductibilité thermique de l'azote et de l'argon nous ont servi de références.

$$\text{Azote : } k_{N_2} = 5,73\,(1 + 0,0027\,t).10^{-5}\ \text{C.G.S.},$$
$$\text{Argon : } k_A = 3,85\,(1 + 0,0031\,t).10^{-5}\ \text{C.G.S.}$$

(t représente la température centésimale).

A partir des résultats des mesures ci-dessus et de ces valeurs, nous avons déterminé la sensibilité de l'appareil à différentes températures. Pour un écart de 10^{-5} unités C. G. S., le signal obtenu est de

460 mV à 50°, 190 mV à 140°,
300 mV à 100°, 120 mV à 180°.

Ces nombres nous ont ensuite permis, par un calcul inverse, d'obtenir le coefficient de conductibilité thermique de CO_2 :

$$k_{CO_2} = 3,60\,(1 + 0,0055\,t).10^{-5}\ \text{C.G.S.}$$

Ce résultat est en bonne concordance avec les valeurs de Stops [4] mais plus fort (de 6 à 10 %) que les valeurs de Franck [5]. Ceci est néanmoins satisfaisant car nos mesures ont été effectuées à la pression atmosphérique et celles de Franck sous environ 200 mm Hg et l'on sait depuis longtemps que la conductibilité thermique de CO_2 est influencée par la pression [6]. D'autre part, nous n'avons travaillé qu'avec des gaz commerciaux. Bien que nous ne l'ayons pas fait dans le cas présent, la cellule de mesure peut être utilisée à une autre pression, plus forte ou plus faible que la pression atmosphérique.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) R. Papoular, *Revue technique C. F. T. H.*, n° 26, septembre 1957.
(2) P. Chadenson, Société d'Électrochimie Ugine, Brevet français n° 1.206.107, 9 mai 1958.
(3) M. D. D. C. 1747, U. S., A. E. C. (février 1948).
(4) *Nature*, G. B., 164, 1949, p. 966.
(5) *Z. Elektrochem.*, 55, 1951, p. 636.
(6) S. Weber, *Ann. Physik*, 54, 1917, p. 437.

(*Société d'Électrochimie Ugine, Laboratoire de Lyon des Services Centraux de Recherches.*)

MAGNÉTISME. — *Mécanique statistique d'un réseau magnétique désordonné à basse température.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Certaines solutions solides désordonnées d'atomes magnétiques dans des métaux nobles (telles que Au Mn) ou dans des supraconducteurs (telles que La Gd) sont ferromagnétiques pour des concentrations c suffisamment importantes d'atomes magnétiques. Dans des publications antérieures [1], nous avons développé la mécanique statistique des réseaux magnétiques désordonnés. Satisfaisante pour des températures $T \geqq T_c$ (T_c, température de Curie), cette théorie n'est qu'approximative pour $T \ll T_c$. Nous développons ici une théorie plus exacte des réseaux magnétiques désordonnés aux basses températures.

1. Considérons un réseau de cN spins $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \ldots, \vec{S}_{cN}$ magnétiquement couplés entre eux ($0 < c \leqq 1$). Supposons que ces spins occupent de façon désordonnée cN sites d'un réseau cubique simple comportant au total N sites, les $(1 - c)$ N sites restants étant occupés par des atomes non magnétiques. L'hamiltonien de ces spins dans un champ magnétique H sera

$$(1) \qquad \mathcal{H} = -g\beta H \sum_{l} S_{lz} - \sum_{l<m} 2J(r_{lm}) \vec{S}_l \vec{S}_m,$$

$$(2) \qquad \mathcal{H} = -\sum_{l,m} J(r_{lm}) S^2 - g\beta HScN - \sum_{l,m} 2SJ(r_{lm})[a_l^* a_m - a_l^* a_l] + g\beta H \sum_{l} a_l^* a_l,$$

$\vec{r}_l$, rayon vecteur du site occupé par $\vec{S}_l$, $r_{lm} = |\vec{r}_l - \vec{r}_m|$. a_l^* et a_l sont les opérateurs de création et d'annihilation de « déviation de spin » l introduits par Holstein et Primakoff. (1) et (2) sont équivalents pour les seuls états faiblement excités de $\mathcal{H}$. Nous pouvons tenter de représenter les déviations de spin par une superposition d'ondes planes (ondes de spin) :

$$(3) \qquad a_l = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda=1}^{N} \exp(-i\vec{k}_\lambda \vec{r}_l) a_\lambda, \qquad a_l^* = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda=1}^{N} \exp(i\vec{k}_\lambda \vec{r}_l) a_\lambda^*,$$

où les vecteurs $\vec{k}_\lambda$ constituent les rayons vecteurs de tous les sites du réseau réciproque du réseau cubique considéré (à l'intérieur de la première zone de Brillouin). De (3) découlent les règles de commutation $a_\lambda a_{\lambda'}^* - a_{\lambda'}^* a_\lambda = \delta_{\lambda\lambda'}$. a_λ^* et a_λ sont donc les opérateurs de création et d'annihilation d'un magnon $\vec{k}_\lambda$ (quantum d'onde de spin de vecteur d'onde $\vec{k}_\lambda$). Les valeurs propres de $a_\lambda^* a_\lambda$ sont les nombres entiers $n_\lambda = 0, 1, \ldots$. Portant (3) en (2), on a

$$\mathcal{H} = A + \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} = A + \sum_{\lambda} \mathcal{H}_\lambda a_\lambda^* a_\lambda + \sum_{\substack{\lambda,\lambda' \\ \lambda \neq \lambda'}} \mathcal{V}_{\lambda\lambda'} a_\lambda^* a_{\lambda'},$$

$$\mathcal{H}_0 = c\sum_{\lambda=1}^{N}\left[g\beta H + \varepsilon(\vec{k}_\lambda)\right]a_\lambda^* a_\lambda,$$

$$\mathcal{V} = N^{-1}\sum_{\substack{\lambda,\lambda' \\ \lambda\neq\lambda'}}\sum_m\left[g\beta H + 2S\sum_l J(r_{lm})\left[1-\exp i\vec{k}_\lambda(\vec{r}_l-\vec{r}_m)\right]\right]\exp i(\vec{k}_\lambda-\vec{k}_{\lambda'})\vec{r}_m a_\lambda^* a_{\lambda'},$$

$$\varepsilon(\vec{k}_\lambda) = \frac{2S}{cN}\sum_{m,l}J(r_{lm})\left[1-\exp i\vec{k}_\lambda(\vec{r}_l-\vec{r}_m)\right], \qquad A = -\sum_{l,m}J(r_{lm})S^2 - g\beta HScN.$$

2. Les états propres de $\mathcal{H}_0$ sont les états $|n_\lambda\rangle = |n_1, n_2, \ldots, n_N\rangle$ correspondant à l'excitation de n_λ magnons $\vec{k}_\lambda$ ($\lambda = 1, 2, \ldots, N$). $\mathcal{V}$ représente une interaction entre les différents magnons qu'on pourra traiter comme une perturbation relativement à $\mathcal{H}_0$ pourvu que la concentration c des spins ne soit pas trop faible. En effet, $\mathcal{V}$ est une fonction des variables aléatoires $\vec{r}_l$ ($l = 1, 2, \ldots, cN$). On montre que

$$\langle\mathcal{V}\rangle = 0, \qquad \frac{\langle\mathcal{V}^2_{\lambda\lambda'}\rangle}{\langle\mathcal{H}^2_\lambda\rangle} \sim \frac{1-c}{Nc^2},$$

les moyennes portant sur les variables aléatoires $\vec{r}_l$. On pourra donc en principe, par un calcul de perturbation, obtenir les niveaux de $\mathcal{H}$ et la fonction de partition Q du réseau désordonné en partant de l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ « non perturbé ». Les développements ainsi déduits seront en puissances de $1-c$ et de c^{-1}. L'approximation qui consisterait à se borner à $\mathcal{H}_0$ et à négliger $\mathcal{V}$ serait analogue à celle de la « répartition des phases au hasard » utilisée par Bohm et Pines dans leur théorie des plasma.

3. Les propriétés thermodynamiques du réseau désordonné de spins sont déterminées par $\langle\log Q\rangle$ avec

$$Q = \text{Trace}\exp\left(\frac{-\mathcal{H}}{kT}\right) = \text{Trace}\exp\left[\frac{-A-\mathcal{H}_0}{kT}\right]$$
$$+\,\text{Trace}\sum_{n-1}^{\infty}(-1)^n\exp\left[\frac{-A-\mathcal{H}_0}{kT}\right]\int_0^{\frac{1}{kT}}du_n\int_0^{u_n}du_{n-1}\ldots\int_0^{u_2}du_1\mathcal{V}(u_n)\mathcal{V}(u_{n-1})\ldots\mathcal{V}(u_1),$$
$$\mathcal{V}(u) = \exp(\mathcal{H}_0 u)\mathcal{V}\exp(-\mathcal{H}_0 u).$$

Ce développement est en puissances de $1-c$ et de c^{-1}. En nous limitant au terme du premier ordre en $1-c$, il vient

$$\frac{1}{N}\langle\log Q\rangle = \frac{-A}{NkT} - \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{V}{N}\int d\vec{k}_\lambda\log\left[1-\exp\left[\frac{-c}{kT}(g\beta H+\varepsilon(k_\lambda))\right]\right]$$
$$+\frac{1-c}{(2\pi)^6c^2}\frac{V^2}{N^2}\int d\vec{k}_\lambda\int d\vec{k}_{\lambda'}$$
$$\times\frac{[g\beta H+\varepsilon(k_\lambda)][g\beta H+\varepsilon(k_{\lambda'})]\exp\left[\frac{-c}{kT}(g\beta H+\varepsilon(k_{\lambda'}))\right]}{\left[1-\exp\left[\frac{-c}{kT}(g\beta H+\varepsilon(k_\lambda))\right]\right]\left[1-\exp\left[\frac{-c}{kT}(g\beta H+\varepsilon(k_{\lambda'}))\right]\right]}$$
$$\times\int_0^{\frac{c}{kT}}du_2\int_0^{u_2}du_1\exp[(u_1-u_2)(\varepsilon(k_\lambda)-\varepsilon(k_{\lambda'}))].$$

Les intégrales sur k_λ et $k_{\lambda'}$ sont étendues à la première zone de Brillouin. V, volume du réseau. L'aimantation spontanée M (T) est de la forme

$$(4)\qquad M(T) = kT\frac{\partial\langle \log Q\rangle}{\partial H} = M_0\left[1 - f(c)\left(\frac{T}{c}\right)^{\frac{3}{2}} - (1-c)\left(\frac{\varphi_1(T)}{c} + \frac{\varphi_2(T)}{c^2}\right)\right].$$

Une étude approfondie montre qu'il n'y a aucune divergence infrarouge pour les intégrales sur k_λ et $k_{\lambda'}$ dans (4) et que $\varphi_1(0) = \varphi_2(0) = 0$. Il existe donc dans un réseau magnétique désordonné un système stable d'ondes de spin pour des valeurs suffisamment grandes de c. Pour ces valeurs de c, l'état ferromagnétique est stable à basse température. Pour des valeurs trop faibles de c, l'état ferromagnétique du réseau désordonné devient instable aux températures physiquement réalisables ([2]), ce que confirme l'expérience.

La théorie exposée ici pourrait être vérifiée plus directement :

a. en mesurant l'aimantation spontanée en fonction de T et de c;

b. en étudiant la diffusion magnétique des neutrons lents par le réseau désordonné des spins; la théorie permet en effet de déterminer les corrélations d'espace des spins. Ces corrélations sont fonction de T et de c.

([1]) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 308 et 485.

([2]) Cette conclusion est en relation avec des travaux de P. W. Anderson et de Lafore et De Gennes.

(*Laboratoire de Radioélectricité de la Sorbonne.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Équilibre statistique d'une charge d'espace électronique à symétrie cylindrique dans un tube du type magnétron.* Note (*) de MM. **Jean Coste** et **Luc Dagens**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une théorie statistique du magnétron a été donnée par Gabor [1] en 1945. Le calcul a été fait en postulant un désordre partiel du faisceau électronique (pas de désordre azimutal). Nous considérerons, dans notre étude, que tous les degrés de liberté sont thermalisés. L'influence du champ magnétique sur la distribution d'équilibre sera obtenue en s'imposant, à l'équilibre, non seulement la valeur de l'énergie totale, mais aussi celle du moment par rapport à l'axe du magnétron de la quantité de mouvement totale.

On utilise des coordonnées cylindriques (r, φ, z), Oz étant l'axe du magnétron. On posera d'autre part :

a, rayon de cathode;

c, rayon d'anode;

$\vec{B}$, champ magnétique uniforme parallèle à Oz;

$\vec{A}(r)$, potentiel vecteur du champ B (on néglige le champ magnétique des électrons);

$\Phi(r)$, potentiel électrique scalaire.

Moments conjugués : $p_r = mv_r$, $p_\varphi = r(mv_\varphi - eA)$, $p_z = mv_z$.

L'hamiltonien non relativiste d'un électron isolé s'écrit

$$\text{(1)} \qquad H = \frac{1}{2m}\left[p_r^2 + \left(\frac{p_\varphi}{r} + eA\right)^2 + p_z^2\right] - e\Phi(r),$$

deux intégrales du mouvement : $H = \text{Cte}$, $p_\varphi = \text{Cte}$.

L'équilibre statistique, en régime bloqué où la fuite électronique est négligeable, sera déterminé par les conditions :

(2) Énergie totale du système d'électrons $= E$ } donnés.
(3) Moment azimutal total du système d'électrons $= P_\varphi$ }

Avec ces constantes de l'équilibre, la méthode de la distribution la plus probable [2] montre que la densité d'extension en phase a la forme

$$\text{(4)} \qquad \mu = \mu_0 \exp(-\gamma H - \beta p_\varphi),$$

γ et β étant deux constantes à déterminer par les conditions (2) et (3). Nous exprimerons ces conditions en écrivant que les moyennes de H et p_φ, prises sur tout l'espace de phase occupé par le nuage électronique, sont égales aux moyennes de ces quantités à l'émission soit :

(5) $\langle H \rangle = 0$ (en négligeant les énergies thermiques à l'émission)

(6) $\langle p_\varphi \rangle = \bar{p}_\varphi(a) = -eaA(a)$.

Densité spatiale et moyennes. — μ s'écrit

$$\text{(7)} \qquad \mu = \mu_0 \exp\gamma\left\{e\Phi - \frac{1}{2m}\left[p_r^2 + p_z^2 + (m(v_\varphi - \omega r))^2\right]\right\},$$

où $\omega = -\beta/\gamma$. D'où, en intégrant dans l'espace des $\vec{p}$, une densité spatiale de la forme

$$\rho = \rho_0 \exp\gamma\left\{e\Phi + \frac{m\omega^2 r^2}{2}\left(1 - \frac{\omega_B}{\omega}\right)\right\}, \tag{8}$$

où $\omega_B = (e/m)B$. L'expression (7) montre d'autre part que :

1° Il existe une vitesse d'entraînement à l'abscisse r : $\bar{v}_\varphi = \omega r$, c'est-à-dire que la charge d'espace tourne autour de Oz à la vitesse angulaire constante ω.

2° L'énergie d'agitation thermique autour du mouvement moyen est $1/2\gamma$ pour chaque degré de liberté.

Conditions en $\langle H\rangle$ et en $\langle p_\varphi\rangle$. — La condition (6) conduit, dans le cas où :

$$\frac{a^2}{\langle r^2\rangle} \leq 1 \text{ (petite cathode, nuage étendu)}, \tag{9}$$

à la relation

$$\omega \neq \frac{\omega_B}{2}. \tag{10}$$

On retrouve donc la vitesse angulaire, loin de la cathode, en régime de Brillouin. Nous considérerons le cas où (9) est satisfait et nous poserons

$$z = \gamma e\Phi, \tag{11}$$

$$u = \gamma\frac{m\omega^2 r^2}{2} = \gamma\frac{m\omega_B^2 r^2}{8}, \tag{12}$$

la densité prend la forme $\rho = \rho_0 e^{z-u}$ et la condition (6) s'écrit

$$\langle z - u\rangle = \frac{\int (z-u)\, e^{z-u}\, du}{\int e^{z-u}\, du} = \frac{3}{2}. \tag{13}$$

Équation différentielle de la charge d'espace. — $\Phi(r)$ satisfait à l'équation de Poisson :

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\Phi}{dr}\right) = \frac{\rho}{\varepsilon_0}. \tag{14}$$

Posons

$$\lambda = \frac{1}{2}\frac{e}{m\varepsilon_0}\frac{\rho(r)}{\omega^2} = 2\frac{e}{m\varepsilon_0}\frac{\rho(r)}{\omega_B^2},$$

(14) s'écrit avec la variable u :

$$\frac{d^2 z}{du^2} + \frac{1}{u}\frac{dz}{du} = \frac{\lambda}{u}e^{z-u}, \tag{15}$$

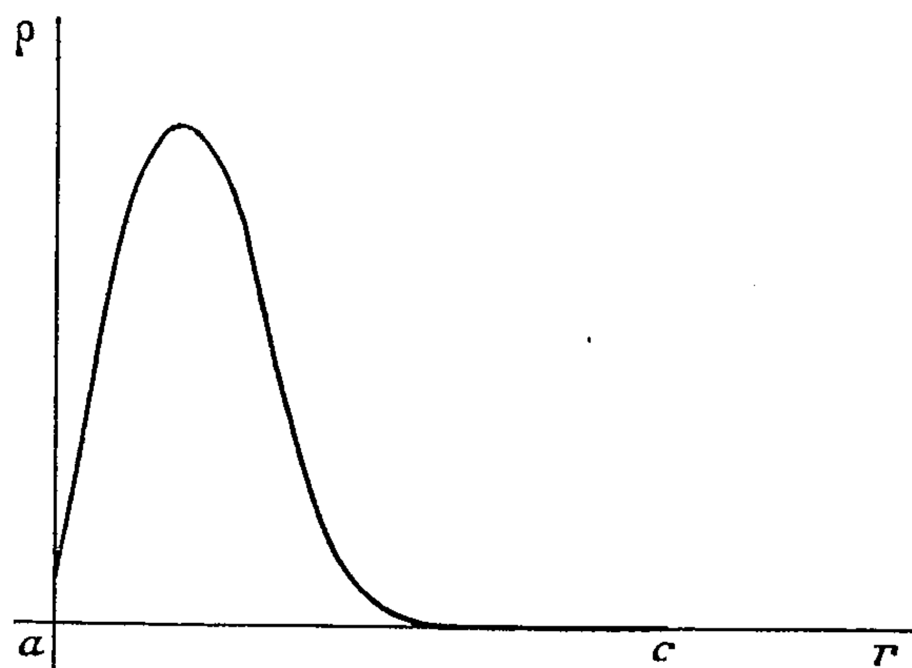
(13) et (15) sont les équations d'équilibre de la charge d'espace.

Conditions aux limites, paramètres et intégration :

$z(u_a) = 0$, $\quad z(u_c) = \gamma e V$ $\quad$ (V, différence de potentiel entre anode et cathode).

Le paramètre λ, lié au nombre total d'électrons dans le nuage, donc au pouvoir émissif de la cathode, est tiré de l'expérience. Il est aussi sensiblement égal au rapport de la densité électronique au voisinage de la cathode à la densité de Brillouin. On trouve $\lambda \simeq 0,1$. La quantité $1/\gamma$, mesurant l'énergie thermique des électrons, est liée à V.

L'intégration numérique de (15) a été réalisée. Elle conduit, en particulier, à des courbes de répartition de densité qui ont l'allure suivante :



Elle conduit d'autre part à la détermination de la fonction

$$\frac{V}{V_{c0}} = g\left(\lambda, \frac{\langle u \rangle}{u_a}\right)$$

(V_{c0} potentiel de coupure d'un magnétron de géométrie donnée, $\sqrt{\langle u \rangle / u_a}$ mesurant l'extension du nuage électronique).

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) D. Gabor, *Proc. Roy. Soc.*, 83, A, 1945, p. 436.

(2) E. Schrödinger, *Statistical thermodynamics*, p. 4.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la préparation d'un nouvel isotope du gallium.* Note (*) de M. **Christian Ythier**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Description d'une méthode de séparation chimique du radiogallium produit par transmutation qui a permis l'isolement rapide d'un nouvel isotope du gallium, probablement ^{75}Ga, de période 1,5 ± 0,5 mn.

Dans notre Thèse ([1]) nous avons signalé l'existence d'une activité du gallium de période 1,5 ± 0,5 mn, due probablement à la désintégration du ^{75}Ga. Nous rapportons ici les expériences qui nous ont permis de l'isoler et de montrer qu'il s'agit bien d'un isotope du gallium.

Du germanium a été irradié par les neutrons de 30 MeV du synchro-cyclotron de l'Institut de Recherches nucléaires d'Amsterdam, sous la forme d'une solution de $GeCl_4$ dans du tétrachlorure de carbone préparée à partir de germanium extrêmement pur et lavée par agitation avec HCl 9 N. Après une irradiation de 1 mn, cette solution a été traitée par le procédé suivant :

Méthode de séparation. — Agiter la solution de $GeCl_4$ dans un entonnoir à décanter avec le même volume de HCl 9 N, en présence de 0,5 mg de gallium et de zinc, séparer la couche organique. Ajouter à la couche aqueuse 30 ml de CCl_4, agiter, séparer la couche organique; répéter au moins une fois avec un nouveau volume de CCl_4. Porter la couche aqueuse, avec quelques gouttes d'une solution d'hydroxylamine, dans un entonnoir à décanter contenant 30 ml d'éther isopropylique, agiter, séparer la couche aqueuse. Laver la couche organique avec 20 ml de HCl 9 N en présence de 0,5 mg de Ge et de Zn, séparer la couche aqueuse; répéter avec un nouveau volume de HCl 9 N. Porter l'éther dans un entonnoir à décanter contenant 10 ml de HCl 1,2 N, agiter, recueillir la couche aqueuse dans un bécher. Ajouter 0,5 mg de Zn et de Ge et 1 ml d'une solution de cupferron à 6 %, agiter, filtrer sur membrane, laver avec HCl 1,2 N puis avec H_2O à froid. Sécher la préparation entre deux feuilles de papier filtre.

Une telle séparation peut être effectuée en moins de 2 mn.

Résultats. — Des sources de gallium préparées selon cette méthode ont été mesurées au compteur β avec divers absorbants d'aluminium. Après soustraction de l'activité due aux isotopes ^{72}Ga, ^{73}Ga, ^{68}Ga, ^{70}Ga et ^{74}Ga, de périodes respectives 14,2 h, 4,85 h, 68 mn, 21,4 mn et 8,0 mn, une nouvelle activité de 1,5 ± 0,5 mn a été mise en évidence. Son intensité initiale est comparable à celle de 8 mn. Seule une étude très sommaire de son rayonnement a pu être effectuée, en raison de sa courte période, et de son intensité faible en comparaison de l'activité globale de la fraction gallium ([2]). Les mesures d'absorption indiquent cependant un rayonnement β pénétrant, d'énergie comparable ou supérieure à celle du ^{74}Ga, trouvée égale à $\sim$ 2,2 MeV par la méthode d'absorption ([1]).

DISCUSSION. — *a. L'émetteur de* 1,5 ± 0,5 mn *est un isotope du gallium.* — Seuls peuvent être extraits dans une extraction multiple par l'éther isopropylique les éléments Ga, Fe^{III}, Mo^{VI}, Au, Tl^{III}, (Te^{IV}), Ge, As^{III}, Sb^{V}, Sn^{IV}. La réduction lors de cette extraction exclut Fe et Tl et l'extraction préalable par CCl_4 exclut Ge et As. Des autres éléments, seuls Ga, Mo et Sn sont précipitables par le cupferron en milieu HCl 1,2 N; or la présence de molybdène ou d'étain, soit dans le matériel irradié, soit comme résultat d'une transmutation, peut être considérée comme exclue. Le 1,5 mn est donc un isotope du gallium.

b. L'émetteur de 1,5 ± 0,5 mn *est probablement* ^{75}Ga. — L'analyse de la décroissance de la fraction gallium n'indique la présence d'aucune activité nouvelle de période supérieure à 2 mn. Les isotopes encore inconnus ^{75}Ca et ^{76}Ga doivent donc avoir une période inférieure à 2 mn, ou bien une période identique à celle d'un isotope déjà connu. Cette dernière éventualité est exclue pour le ^{76}Ga : La systématique de Way et Wood indique pour son énergie de désintégration β^- une valeur supérieure à 6,5 MeV ([1]), ([4]). Cette éventualité semble également exclue pour le ^{75}Ga, car des séparations successives Ge/Ga nous ont montré que la substance mère de ^{75}Ge (ou ^{75m}Ge) doit être inférieure à 3 mn. L'existence d'un rayonnement β pénétrant exclut pour l'émetteur de 1,5 mn tout nombre de masse autre que 72, 74, 75 ou 76. Une isomérie du ^{72}Ga ou ^{74}Ga est peu probable. La valeur de la période est par contre compatible avec l'hypothèse d'un nombre de masse 75, car pour ce noyau l'énergie de désintégration β^- doit être de l'ordre de 3,5 MeV d'après la systématique ([4]), et la période attendue supérieure à 8 s, si log *ft* est supérieur à 4,2, et de l'ordre de 80 s si log *ft* = 5,2 comme c'est le cas pour ^{73}Ga.

Pour toutes ces raisons il nous paraît probable que l'activité de 1,5 ± 0,5 mn observée dans la fraction gallium est due à la désintégration du ^{75}Ga. Quant au ^{76}Ga, sa période doit être inférieure à (ou de l'ordre de) 1,5 mn ([5]).

(*) Séance du 25 avril 1960.

([1]) C. YTHIER, *Thèse*, Paris, juin 1959.

([2]) C'est surtout la présence du 8,0 mn (^{74}Ga) qui gêne l'observation du corps de période 1,5 mn dans la fraction gallium. Aussi serait-il avantageux de former ce dernier par réaction Se (γ, *p*), en choisissant l'énergie γ de manière à ne pas exciter la réaction Se (γ, *pn*). La méthode de séparation ci-dessus serait utilisable sans modification. Signalons que c'est justement par une réaction (γ, *p*) que Morinaga et coll. ([3]) ont pu récemment observer cet isotope. Ils ne l'ont pas séparé chimiquement.

([3]) H. MORINAGA, I. KUROYANAGI, H. MITSUI et K. SHODA, *J. Phys. Soc. Japan* (sous presse).

([4]) K. WAY et M. WOOD, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 119.

([5]) Ces expériences, exécutées dans le cadre du programme de la Fondation pour la Recherche Fondamentale (F. O. M.), ont bénéficié de l'appui de l'Organisation Néerlandaise de Recherche Pure (Z. W. O.).

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance quadrupolaire des noyaux d'azote de la pyridine et de la 4-picoline.* Note (*) de M. **Lucien Guibé**, présentée par M. Louis de Broglie.

Poursuivant nos expériences ([1]) sur les résonances quadrupolaires de l'azote, nous avons observé des raies d'absorption dans des hétérocycles azotés :

A. *Pyridine.* — Ce corps étant liquide à la température ambiante, c'est à la température de l'azote liquide que les mesures ont été effectuées; l'échantillon placé dans une ampoule de verre scellée a un volume d'une vingtaine de centimètres cubes.

Les raies détectées ont les fréquences suivantes :

2,9566	2,9872	2,992	3,0016	(en MHz, ± 0,3 kHz).
3,856	3,8938	3,9048	3,9143	

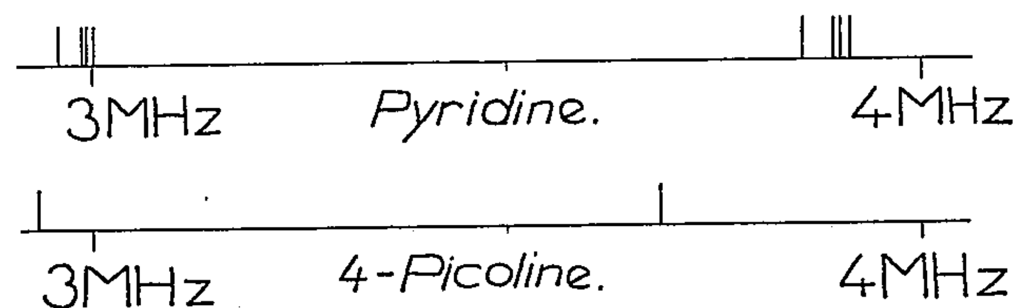


Fig. 1. — Spectres de résonance quadrupolaire de la pyridine et de la 4-picoline.

Une telle disposition : deux groupes de plusieurs raies a déjà été rencontrée dans la paraphénylènediamine ([2]) et interprétée ainsi : le noyau d'azote d'une molécule est soumis à un gradient de champ électrique fortement asymétrique, conduisant à deux raies d'absorption écartées; une molécule peut occuper des sites différents dans la maille cristalline, d'où des variations faibles du gradient par des perturbations intermoléculaires produisant un léger déplacement des deux raies.

La faiblesse de l'effet Zeeman produit par un champ magnétique statique confirme l'existence d'une forte asymétrie.

Dans chaque groupe, les raies présentent des intensités sensiblement égales : les divers sites cristallins auraient donc la même importance numérique.

L'indétermination sur la correspondance entre les différentes raies ne permet de donner que des valeurs extrêmes du coefficient de couplage quadrupolaire eQq et du facteur d'asymétrie η soit :

$$4{,}541 \leqq eQq \leqq 4{,}610 \quad \text{(en MHz)},$$
$$0{,}374 \leqq \eta \leqq 0{,}419.$$

B. *4-Picoline.* — Dans ce composé, l'hydrogène en « gamma » de l'azote est remplacé par un groupement CH_3. Deux raies ont été observées à la

température de l'azote liquide :

$$f_1 = 2,9326, \qquad f_2 = 3,6884 \qquad (\text{en MHz} \pm 0,3 \text{ MHz}).$$

correspondant à $eQq = 4,4140$ MHz et à $\eta = 0,342$.

Comme dans le cas de la pyridine, l'effet Zeeman est faible.

La largeur des raies dans ces deux composés est inférieure à 0,3 kHz.

Remarque. — Dans ces deux composés le coefficient de couplage quadrupolaire présente une valeur élevée; en cela ils se rapprochent de l'hexaméthylènetétramine ([3]).

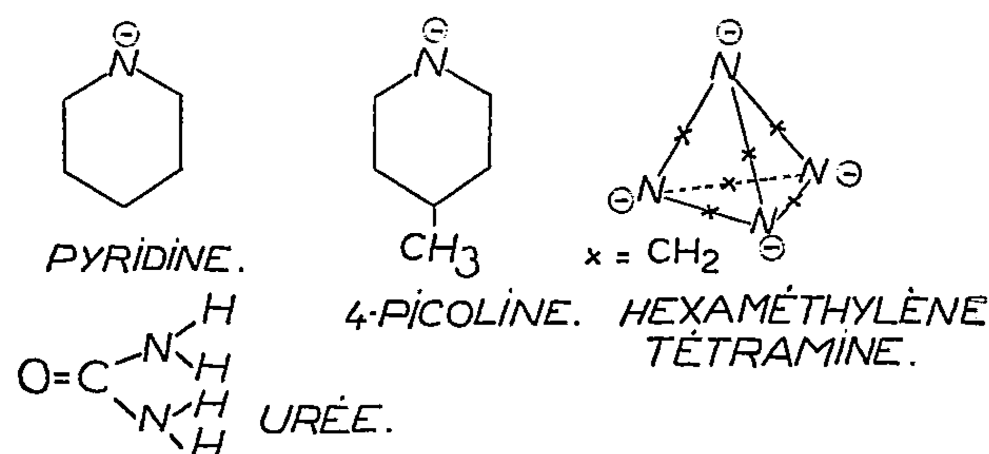


Fig. 2. — Schéma des molécules citées; le signe — dans un cercle symbolise le doublet libre.

Il est probable que ce gradient élevé est lié à la présence d'un doublet libre d'électrons sur l'atome d'azote ([4]) et au groupement des liaisons dans un angle solide inférieur à 2π : côtés d'un hexagone pour la pyridine, côtés d'un tétraèdre pour l'hexaméthylènetétramine; tandis que dans l'urée, qui présente un coefficient de couplage plus faible, les liaisons sont disposées dans un plan autour de l'atome d'azote.

(*) Séance du 25 avril 1960.

([1]) L. GUIBÉ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1635.
([2]) M. MINEMATSU, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 1030-1038.
([3]) G. D. WATKINS et R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 1062.
([4]) COULSON, *Valence*, Oxford, Clarendon Press, 1952.

(*L. E. R.*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique du système phénol-tétrachlorure de carbone*. Note (*) de M. **Henry Brusset** et Mlle **Janine Chevalley**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode dynamique utilisée ici permet la mesure directe des pressions partielles de vapeur et améliore ainsi la précision avec laquelle sont connus les coefficients d'activité.

Les pressions de vapeur de ce système ont déjà été mesurées par la méthode statique au voisinage de la température ambiante ([1]), ([2]). Mais la méthode statique ne donne que la pression totale : les pressions partielles sont ensuite obtenues par le calcul ([2]). L'utilisation de la méthode dynamique ou ébulliométrique permet une mesure directe des pressions partielles des constituants. Nous avons choisi l'appareillage utilisé par A. Desmyter ([3]). Dans ce type d'ébullioscope, le distillat est d'abord condensé puis vaporisé avant d'être recyclé.

Le distillat est analysé par la mesure de sa densité. Comme l'écart entre la densité du phénol et celle du tétrachlorure de carbone est de l'ordre de 0,5, la précision sur le titre molaire du distillat est de 2.10^{-4}. La détermination de la composition de la phase liquide est moins précise, car au moment de l'arrêt de la manipulation, un peu de vapeur se condense et modifie par conséquent la composition de la phase liquide. C'est pourquoi la concentration de la phase liquide n'a été déterminée qu'à 10^{-3} près (ordre de grandeur de l'erreur introduite par ce phénomène). L'erreur totale sur la pression est 0,15 mm; la correction due à la dilatation thermique du mercure a été faite. La température est mesurée avec un thermomètre au 1/100e de degré.

Le phénol et le tétrachlorure de carbone ont été soigneusement purifiés : le phénol a été bidistillé sous pression réduite ($T_F = 40,9^\circ$ C) et le tétrachlorure de carbone a été distillé sur desséchant ($T_{E_{760}} = 76,7^\circ$ C).

Nous utilisons les notations suivantes :

x_A et x_B, fractions molaires respectives du phénol (x_A) et du tétrachlorure de carbone (x_B) dans la phase liquide;

y_A et y_B, fractions molaires respectives du phénol (y_A) et du tétrachlorure de carbone (y_B) dans la phase vapeur;

P, pression totale en millimètres de mercure;

$p_A = y_A P$ et $p_B = y_B P = P - p_A$, pressions partielles de vapeur du phénol (p_A) et du tétrachlorure de carbone (p_B);

p_A^0 et p_B^0, pressions de vapeur du phénol (p_A) et du tétrachlorure de carbone (p_B) purs;

$f_A = p_A/p_A^0 x_A$, coefficient d'activité du phénol (dans le système de référence symétrique);

$f_B = p_B/p_B^0 x_B$, coefficient d'activité du tétrachlorure de carbone (système de référence symétrique et dissymétrique);

$f'_A = f_A/\lim_{x_A \to 0} f_A$, coefficient d'activité du phénol dans le système de référence dissymétrique;

$\alpha = f''_A/f_B$, pourcentage de monomolécules de phénol [théorie de Prigogine ([4])];

$\chi_A = x_A f_B/(1 - x_B f_B)$, degré moyen d'association du phénol;

$g_E = RT\,(x_A \ln f_B + x_B \ln f_A)$, énergie libre d'excès.

Tableau de nos valeurs expérimentales.

t (°C).	p.	x_A.	y_A.	$p_A = y_A P$.
35	173,7	0	0	0
	172,8	0,005$_2$	-	-
	170,1$_5$	0,028	-	-
	168,8	0,045$_5$	0,0006$_5$	0,11 ± 0,03$_5$
	167,0	0,077	0,0016	0,27$_5$ »
	164,4$_5$	0,130	0,0020	0,34 »
	163,5	0,151	0,0025	0,40 »
	163,1	0,156	0,0025	0,40 »
	157,4	0,286	0,0030	0,45 »
	157,0	0,295	0,0025	0,40 »
	151,3	0,410	0,0033	0,50 ± 0,03
	150,4$_5$	0,418	0,0030	0,45 »
	140,4	0,531	0,0044	0,62 »
	112,5	0,71	0,0058	0,64 »
45	258,7	0	0	0
	257,7	0,003$_8$	-	-
	257	0,008	-	-
	254,1$_5$	0,018	0,0013	0,33 ± 0,05
	251,1	0,043	0,0020	0,50 »
	246,9	0,092	0,0024$_3$	0,60 »
	246,5	0,099	0,0029$_5$	0,73 »
	242,3	0,152	0,0031$_5$	0,76 »
	238,4	0,227	0,004	0,95 »
	228,4	0,352	0,004	0,92 »
	214,7	0,482$_5$	0,004$_8$	1,0 ± 0,04
	194,5	0,599	0,005$_8$	1,13 »

Comme le constituant A (phénol) est peu volatil, f_A est moins précis que f_B. Le calcul de f_A (en particulier aux solutions diluées où les valeurs de p_A sont mal connues) a été facilité par l'application de la relation de Beatty-Calingeart ([5]) : $dp_A/dx = p_A/x_A \cdot (dp_B/dx_B)/(p_B/x_B)$ en partant des concentrations moyennes où p_A est mieux connu.

L'extrapolation de f_A pour $x_A = 0$ donne respectivement à 35 et 45° les valeurs suivantes : 16,2 ± 1,6 et 14,3 ± 1,5.

Tableau des coefficients d'activité.

x_A.	$f_{A(35°)}$. $p^0_A = 0,82$.	$f_{A(45°)}$. $p^0_A = 1,54$.	$f_{B(30°)}$. $\pm 0,002$	$f_{B(45°)}$. $\pm 0,001_5$
0,01	13,1 $\pm$ 0,50	12,1 $\pm$ 0,50	1,001	1,001
0,02	11,0 $\pm$ 0,45	10,5 $\pm$ 0,40	1,004	1,004
0,05	7 $\pm$ 0,20	7,1 $\pm$ 0,20	1,020	1,018
0,10	4,4 $\pm$ 0,15	4,4 $\pm$ 0,15	1,058	1,055
0,20	$2,6_2 \pm 0,08$	$2,6_3 \pm 0,08$	1,156	1,153
0,30	$1,9_2 \pm 0,06$	$1,9_1 \pm 0,06$	1,286	1,283
0,40	$1,5_3 \pm 0,05$	$1,5_4 \pm 0,05$	1,449	1,435
0,50	$1,3_1 \pm 0,04$	$1,3_2 \pm 0,04$	1,646	1,63
0,60	$1,1_8 \pm 0,03$	$1,1_8 \pm 0,03$	1,90	1,87

Si le modèle de la solution idéale-associée est valable, les grandeurs α et χ_A définies plus haut sont respectivement le pourcentage de monomolécules de phénol et le degré moyen d'association du phénol donnés dans le tableau ci-dessous :

x_A.	$\alpha_{35°}$.	$\alpha_{45°}$.	$\chi_{A(35°)}$.	$\chi_{A(45°)}$.
0,05	$0,42_4$	$0,49_1$	1,66 $\pm$ 0,10	1,53 $\pm$ 0,07
0,10	$0,25_6$	$0,29_2$	2,25 »	2,08 »
0,20	$0,14_0$	$0,16_0$	3,10 »	3,05 »
0,30	$0,09_2$	$0,10_4$	3,90 »	3,74 »
0,40	$0,06_5$	$0,07_1$	4,44 $\pm$ 0,07	4,18 $\pm$ 0,05
0,50	$0,04_9$	$0,05_7$	4,63 »	4,42 »
0,60	$0,03_8$	$0,04_4$	4,73 »	4,41 »

La grandeur χ_A, fonction de f_B seulement, est plus précise que α : elle permet donc une meilleure connaissance de l'association lorsque le constituant associé est peu volatil.

Les valeurs de l'énergie libre d'excès g_E passent par un maximum au voisinage de la concentration $x_A = 0,45$: ces maximums sont, à ± 7 cal/mol près, 240 et 246 cal/mol à 35° et à 45°. La correction de non idéalité des vapeurs n'a pas été faite.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) G. WEISSENBERGER, F. SCHUSTER et K. SCHULER, *Monatsh. Chem.*, 45, 1924, p. 425.
(2) H. BRUSSET et D. BONO, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 130.
(3) A. DESMYTER, *Thèse*, Bruxelles, 1950 (voir *Trans. Farad. Soc.*, 47, 1951, p. 1137).
(4) I. PRIGOGINE et R. DEFAY, *Thermodynamique chimique*, Desoer, Liège, 1950.
(5) J. A. BEATTY et C. CALINGEART, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 1934, p. 904.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Dislocations et défauts d'empilement dans un métal hexagonal : le zinc.* Note (*) de Mlle **Angéline Fourdeux** et M. **Aurel Berghezan**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nombreuses observations par microscopie électronique par transmission ont mis en évidence les configurations des dislocations dans beaucoup de métaux cubiques faces centrées et cubiques centrés. Nous avons pensé que les métaux hexagonaux présenteraient aussi un grand intérêt. Ils polygonisent facilement et la théorie prévoit l'existence de défauts d'empilement alors que ces deux phénomènes sont incompatibles ([1]). De plus, ils se déforment à la fois par pur glissement et par maclage mécanique.

Les observations ont été effectuées par microscopie électronique par transmission sur du zinc de 99,999 % de pureté. Les échantillons, préalablement amenés, par laminage, à une épaisseur de 0,01 mm, ont été amincis électrolytiquement, soit quelques minutes, soit plusieurs heures après. Bien que fortement déformés, tous les échantillons observés se montrèrent au microscope électronique ou complètement restaurés ou recristallisés.

Plusieurs types de dislocations ont été mis en évidence :

a. des dislocations parfaites, toujours mobiles; individuelles ou arrangées en réseaux réguliers ou irréguliers donnant lieu à une grande variété d'interactions à l'intérieur des cristaux et aux joints de grains;

b. des dislocations imparfaites de type Shockley; nous les avons vues se former pendant l'observation par la division des dislocations totales en dislocations partielles. Elles sont mobiles et sont séparées par des régions de défauts d'empilement. La figure 1 en montre un exemple. Sous l'action des tensions qui naissent dans le cristal, ces défauts grandissent et forment des rubans très étendus : plusieurs microns. Étant situées dans le plan basal, elles n'ont pu être observées que dans des cas assez rares, lorsque certains cristaux avaient d'autres orientations que la texture d'orientation imposée par le laminage;

c. des boucles fermées de dislocations ([2]) à contour plus ou moins rond que nous appellerons par la suite dislocations en anneaux. Elles sont très fréquentes, de diamètre assez variable (plusieurs centaines d'angströms à plusieurs microns) ([3]) et se trouvent également dans les plans $\{0001\}$. Ce qui frappe surtout, c'est leur grande dimension. Deuxième caractéristique : elles sont immobiles et aucune d'elles n'a été vue se déplacer par glissement (même lors de la traction jusqu'à la rupture des échantillons à l'intérieur du microscope). Par contre, on les voit quelquefois, sans aucune tension appliquée se contracter jusqu'à disparaître complètement ou encore, plus souvent, grandir énormément. Les figures 2 et 3 montrent l'expansion qui s'est produite dans un intervalle de temps de quelques minutes. Vu leur

caractère sessile (immobile) l'expansion ou la contraction doit se faire par « montée » (climbing). Il est important de signaler que les régions entourées par les anneaux sont, par rapport au reste du cristal, soit de même teinte, soit de teinte différente (tantôt plus claire, tantôt plus sombre allant même jusqu'au noir); et, lorsque l'inclinaison du faisceau d'électrons est favorable, elles présentent le contraste de défauts d'empilement.

Pour cette raison, nous croyons que ces anneaux de dislocations entourent des régions de fautes dues à la condensation de défauts ponctuels, en particulier de lacunes. Dans ce cas, les anneaux seraient des dislocations de Frank négatives. Cependant, la présence du contraste semblant liée à l'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons, il est difficile de savoir s'il en est toujours ainsi; nous le prenons pour l'instant comme tel.

En dehors des défauts d'empilement, les anneaux eux-mêmes présentent des aspects variés : ils apparaissent sous forme de circonférences de contraste, soit uniforme, soit irrégulier. Certains de ces aspects suggèrent que le vecteur de Burgers de ces anneaux peut être à la fois perpendiculaire au plan de base et incliné suivant trois directions possibles dans le système hexagonal (4).

Les anneaux de dislocations peuvent réagir de multiples manières, soit entre eux, soit avec les autres dislocations dans le cristal. Une analyse détaillée de ces interactions sera présentée dans une publication plus ample (5). Signalons cependant, comme on le voit sur la figure 3, que les anneaux qui se trouvent dans le même plan ou dans des plans parallèles voisins réagissent élastiquement par attraction ou répulsion mutuelle, donnant, parfois, naissance à de nouveaux anneaux de dislocations. Plus intéressante encore est l'interaction suivante : Lorsqu'une dislocation mobile vient frapper un des anneaux, celui-ci « éclate » très souvent en plusieurs anneaux. Les plus petits disparaissent par contraction; les plus grands se dilatent;

d. des anneaux de dislocations prismatiques ont également été observés. Ils sont généralement plus petits que les précédents et on les reconnaît

Explications des figures.

Fig. 1. — Défauts d'empilement formées lors de l'observation au microscope électronique par la séparation de dislocations totales en dislocations partielles (type Shockley).

Fig. 2 et 3. — Anneaux de dislocations entourant des régions de défauts d'empilement sans contraste ou de différents contrastes suivant l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons. Types de contrastes observés : clair, sombre ou striations dues aux franges d'interférence (figures en insertion). La comparaison des deux figures montre l'expansion des anneaux et leur interaction. On remarque, en outre, l'interaction des dislocations mobiles (M) avec les anneaux qui « éclatent » (en A) ou non (en B) (*fig.* 3).

Fig. 4. — Réseaux hexagonaux réguliers de dislocations dans les monocristaux de zinc préparés par solidification lente.

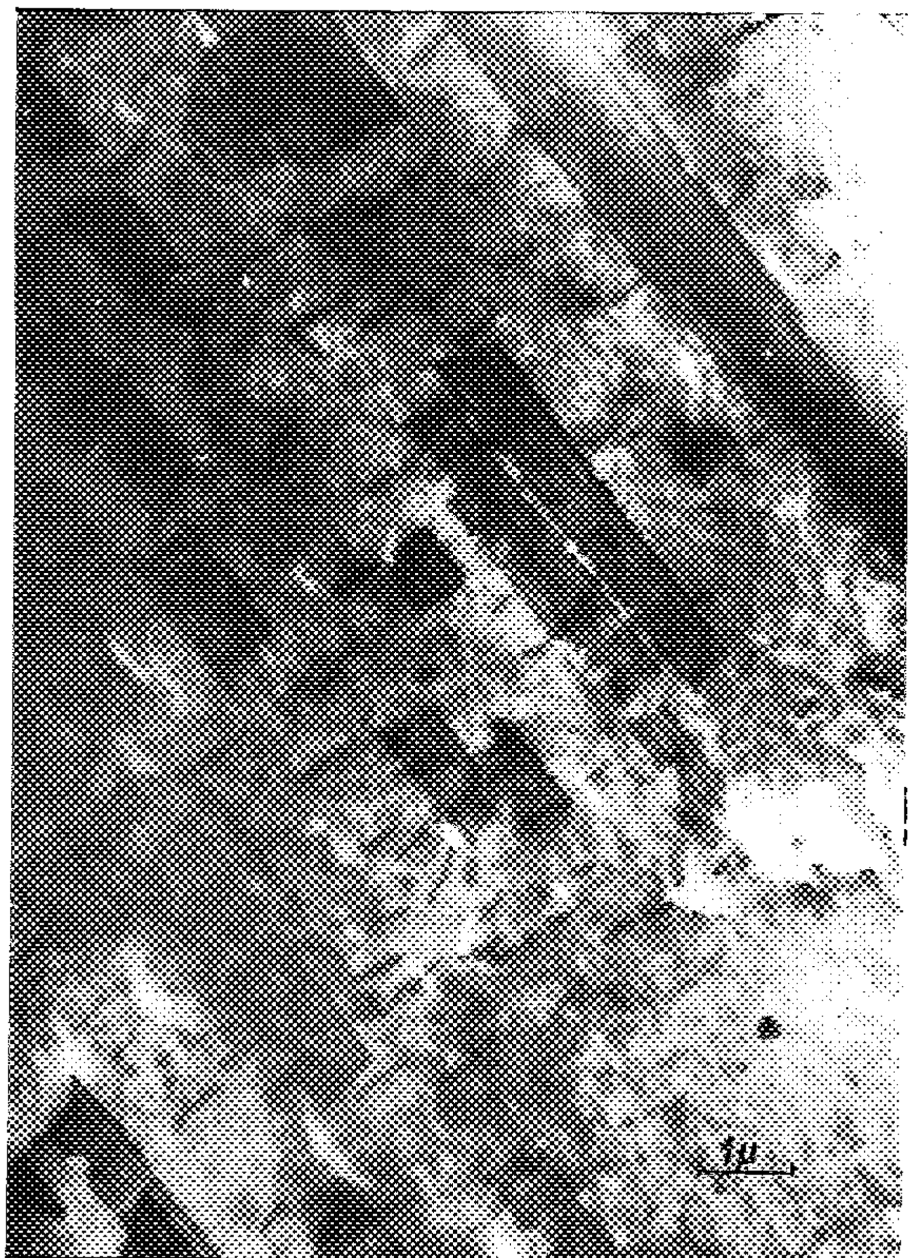


Fig. 1.

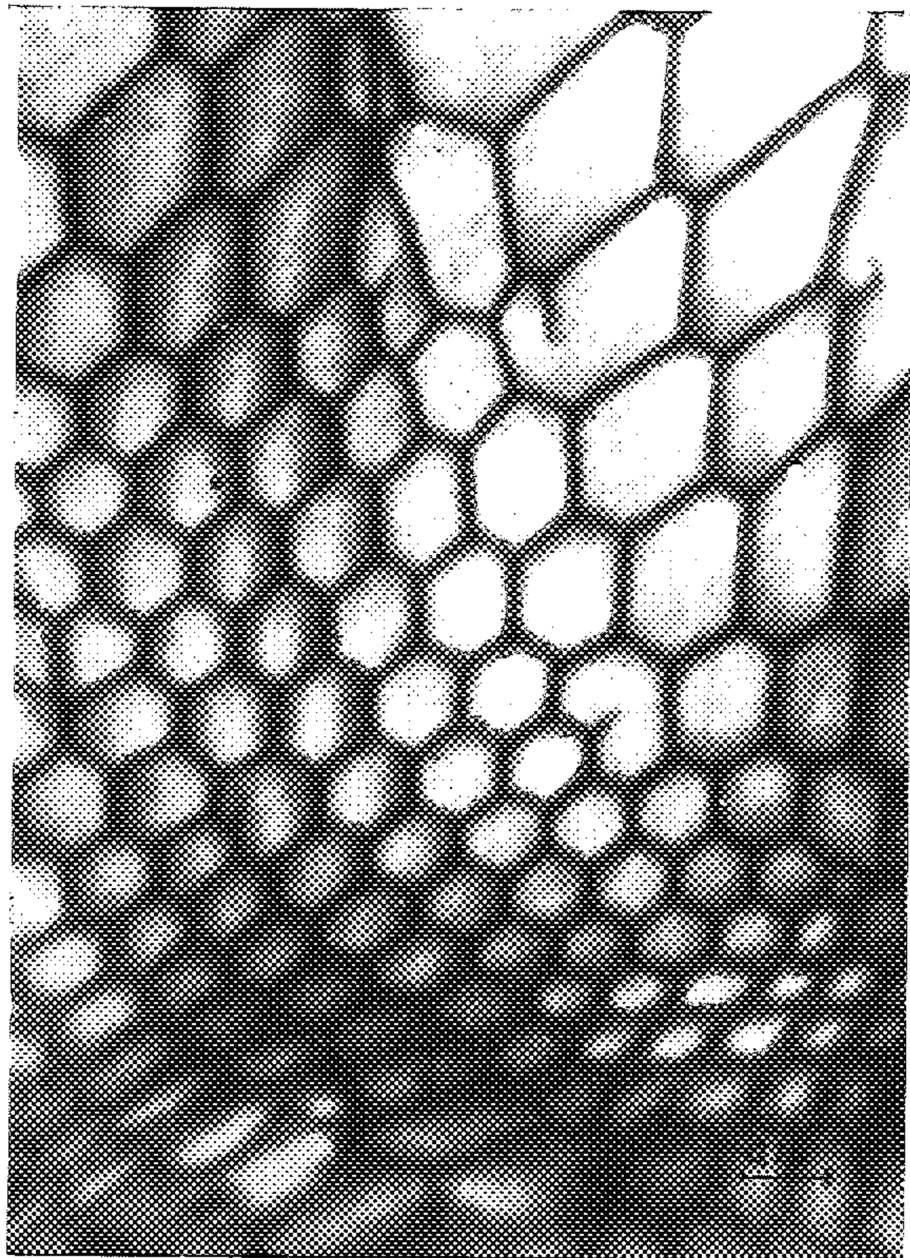


Fig. 4.

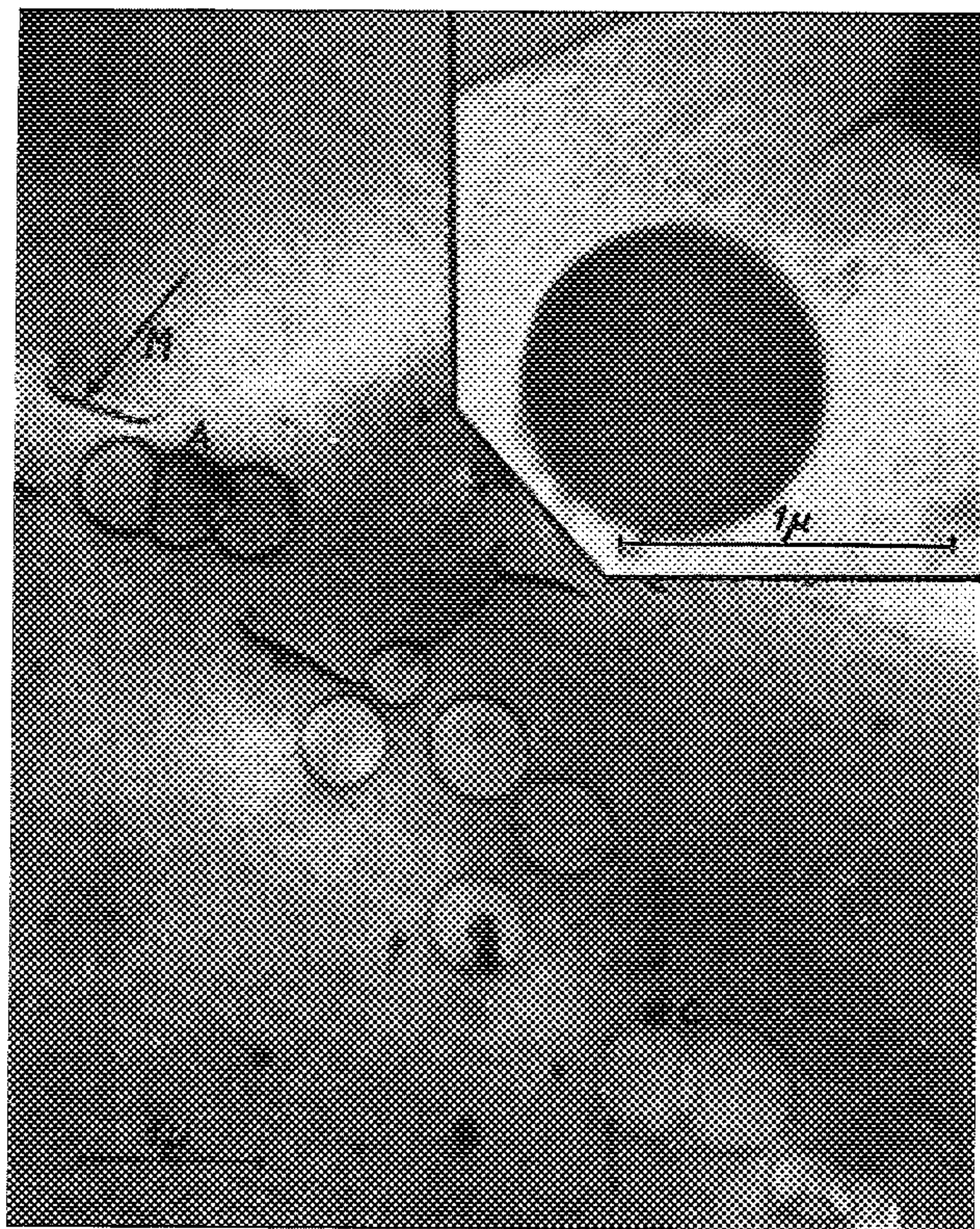


Fig. 2.

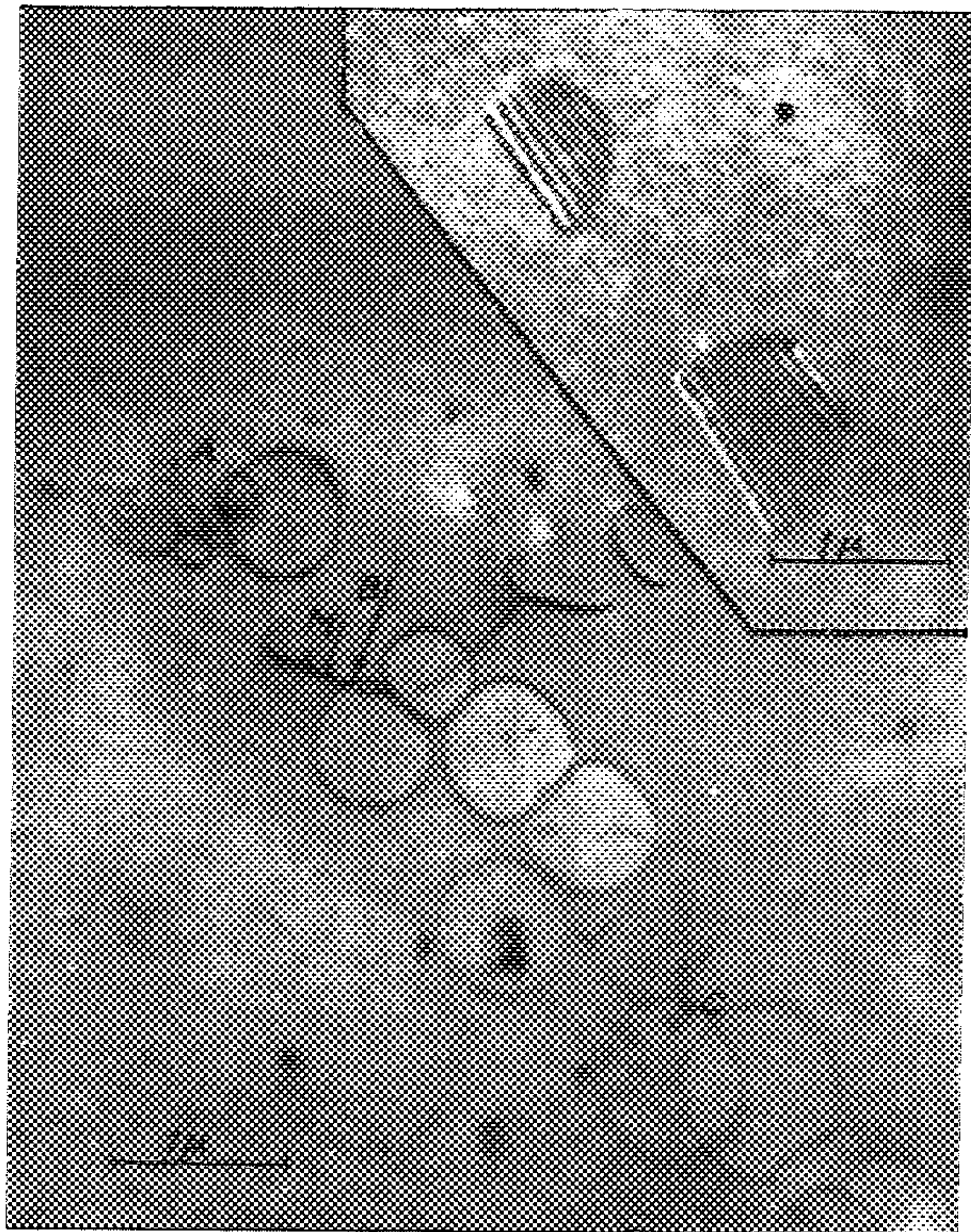


Fig. 3.

par les traces qu'ils laissent derrière eux lors de leur glissement prismatique.

Enfin signalons que lors de certaines expériences effectuées sur des monocristaux préparés par solidification lente (6), clivés dans l'azote liquide et amincis ensuite, des réseaux hexagonaux très réguliers (7) semblables à ceux observés dans les cristaux ioniques (8), (9) ont été révélés dans la plupart des échantillons. Un exemple est reproduit dans la figure 4. Comme dans les échantillons après laminage ces réseaux n'ont été trouvés qu'une seule fois, nous pensons que leur formation est fortement influencée par les conditions de croissance (10), (11) et également par la nature et la quantité même très faible des impuretés (12). Le rôle important de celles-ci, si souvent souligné dans de multiples occasions (13), apparaît une fois de plus très important.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) A. SEEGER, *Report Conf. Defects in Solids* (*Phys. Soc. London*, 1954, p. 328).

(2) Observées également et indépendamment par A. N. Brown et J. Whelan, Communication privée.

(3) *Voir* aussi A. FOURDEUX, A. BERGHEZAN et W. W. WEBB (à paraître *J. Appl. Phys.*).

(4) Et leurs « négatives »!

(5) En collaboration avec S. Amelinckx.

(6) Mis à notre disposition par E. Votava qui nous a également signalé les travaux de Blaha.

(7) F. C. FRANK, *Report Conf. Defects in Crystalline Solids*, Bristol, 1954 (*Phys. Soc. London*, 1955, p. 159).

(8) J. N. HEDGES et J. W. MITCHELL, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 223.

(9) S. AMELINCKX, *Phil. Mag.*, 1, 1956, p. 269.

(10) J. W. RUTTER et B. CHALMERS, *Canad. J. Phys.*, 31, 1953, p. 333.

(11) J. M. BUERGER, *Z. Kristallogr.*, 89, 1934, p. 195 et 242.

(12) F. BLAHA, *Nature*, 171, 1953, p. 650.

(13) G. CHAUDRON, *J. Inst. Metals*, 76, 1949, p. 1; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Mém., 1954, p. 419.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Le rôle de l'oxyde azotique dans la combustion du propane ou de l'hydrogène dans l'oxyde azoteux.* Note de MM. **Michel Destriau** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Les déterminations cinétiques relatives à l'étude de l'auto-inflammation de mélanges de propane ou d'hydrogène avec l'oxyde azoteux, auxquels on ajoute différentes quantités d'oxyde azotique, confirment les résultats antérieurs sur les différences des mécanismes conduisant à l'inflammation des mélanges propane-oxyde azoteux et hydrogène-oxyde azoteux.

Les mélanges propane-oxyde azoteux et hydrogène-oxyde azoteux ne réagissent rapidement qu'à température élevée. Dans ces conditions, la dissociation de l'oxyde azoteux est elle-même assez rapide. On peut en préciser le rôle en la catalysant par addition d'un gaz comme l'oxyde azotique.

1. Dans un travail prolongeant vers les hautes températures — de 750 à 1 000° C (1) — celui de Smith (2) relatif à la réaction C_3H_8—N_2O, nous avons montré que par élévation de température, on passait progressivement du mécanisme de basse température initié par le craquage du propane en radicaux réagissant ensuite sur N_2O, au mécanisme de haute température initié par la dissociation de N_2O.

Smith (2) a montré que NO réduisait la vitesse de la réaction N_2O—C_3H_8, mais que cet effet inhibiteur diminuait par élévation de température. Ainsi on est amené à penser que, outre le mécanisme radicalaire initié par la pyrolyse du propane et sur lequel NO agit comme inhibiteur, on doit avoir par élévation de température un mécanisme initié par la dissociation de N_2O dans lequel NO agit en catalysant la dissociation elle-même (3).

Nous avons mesuré dans un tube en silice transparente de 80 mm de longueur et 19 mm de diamètre, pour toute une série de mélanges C_3H_8—N_2O—NO, les valeurs de la pression, dite pression limite, au-dessus de laquelle se produit une inflammation spontanée du mélange gazeux considéré, ceci pour des températures dépassant 850° C.

La figure 1 montre les variations de la pression limite P en fonction de la température, pour la série de mélanges 13 $N_2O+C_3H_8+$ des quantités croissantes de NO. De cette figure, on peut tirer la valeur de P à 900° C. En retranchant de cette pression P celle due à NO lui-même, on a la pression p due seulement au mélange 13 $N_2O + C_3H_8$. En opérant de même pour deux autres séries de mélanges, on a les valeurs de la pression p, à 900° C, suivant les additions de NO (*fig.* 2). On voit ainsi que dans tous les cas NO, abaisse les pressions limites p des mélanges C_3H_8—N_2O.

Si l'addition de NO avait pour seul effet de modifier leur conductivité calorifique sans modifier le mécanisme chimique, ces pressions limites

seraient pratiquement les mêmes. En effet, on peut montrer que les conductivités de C_3H_8, N_2O et NO sont, à 900° C, toutes les trois voisines de 14.10^{-5} cal.cm^{-1} s^{-1}. Or la théorie thermique (¹) montre que pour

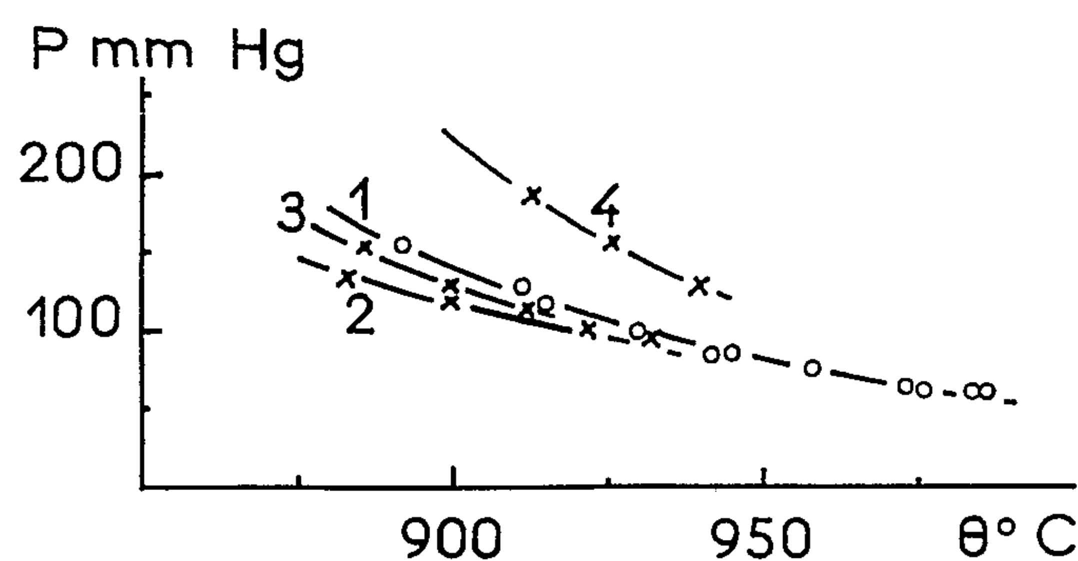


Fig. 1. — Courbe 1 : mélange 13 N_2O + C_3H_8;
courbes 2, 3 et 4 : même mélange additionné de 4,8, 31,8 et 100 % de NO, respectivement.

expliquer la diminution de 25 mm de la pression *p* par addition de 50 % de NO au mélange 5 N_2O + C_3H_8, par exemple, il faudrait que la conductivité diminue de 7.10^{-1} cal.cm^{-5}.s^{-1} environ, ce qui ne peut être le cas.

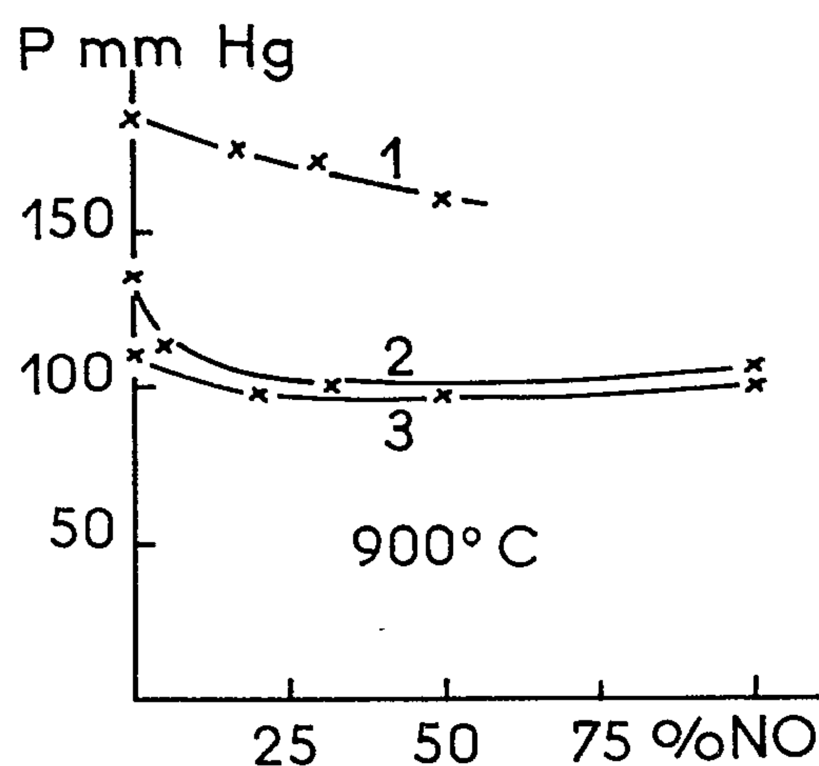


Fig. 2. — Courbes 1, 2 et 3 : mélanges 5N_2O + C_3H_8, 13 N_2O + C_3H_8, 20 N_2O + C_3H_8, respectivement additionnés de quantités variables de NO.

Il est donc légitime de penser que l'abaissement de la pression limite est produit par un effet chimique défini, la catalyse par NO de la dissociation de N_2O et donc de la réaction N_2O—C_3H_8.

Ainsi, d'inhibiteur à basse température, NO devient catalyseur à température élevée.

2. Nous avons montré (¹) que les mélanges H_2—N_2O ne réagissaient pas de la même manière que les mélanges C_3H_8—N_2O. De plus, dès 700° C, NO réagirait lui-même sur H_2 (⁵), suivant un mécanisme trimoléculaire

qui paraît ne devoir conduire que difficilement à l'auto-inflammation du mélange ([6]); nous n'avons pu provoquer celle-ci dans notre appareil en chauffant un mélange $NO + H_2$ à 1 170° C, sous la pression de 600 mm.

Nous avons donc mesuré les pressions limites d'auto-inflammation de mélanges H_2—N_2O—NO (*fig.* 3). Si l'on étudie les variations de la pression

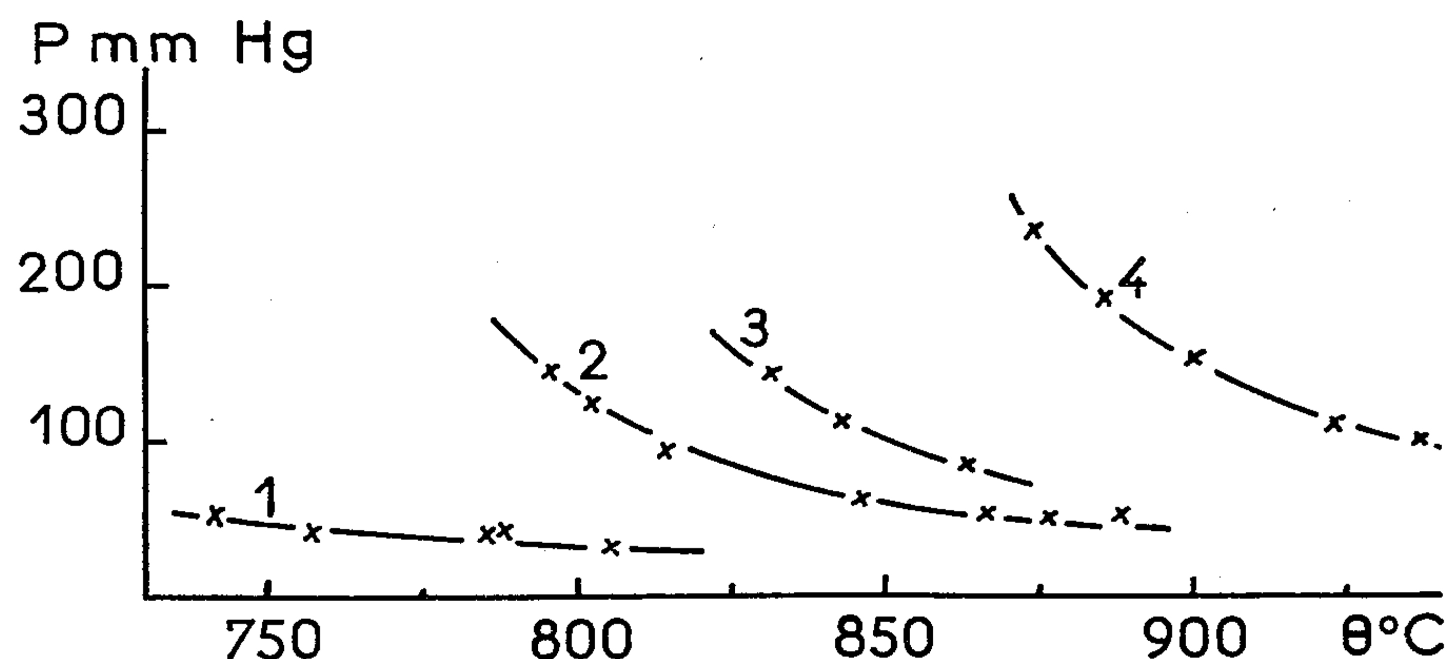


Fig. 3. — Courbes des mélanges :
1. $3N_2O + H_2$; 2. $3N_2O + H_2 + NO$; 3. $3N_2O + H_2 + 3NO$; 4. $N_2O + H_2 + 3 NO$.

due à N_2O et H_2 seuls, quand on ajoute NO au mélange, on voit que cette pression croît rapidement. NO est donc inhibiteur de la réaction, N_2O—H_2, sans doute à cause de la réaction compétitive NO—H_2.

En résumé, les effets nettement opposés de l'oxyde azotique sur les pressions limites d'auto-inflammation des mélanges propane-oxyde azoteux et hydrogène-oxyde azoteux, montrent que le comburant N_2O réagit différemment dans les deux séries de mélanges.

([1]) M. Destriau, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 69.
([2]) E. J. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1271.
([3]) F. Kaufman et J. R. Kelso, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 602.
([4]) D. A. Frank-Kamenetzky, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, 1955.
([5]) C. N. Hinshelwood et T. E. Green, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 730.
([6]) A. I. Rozlovskii, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 30, 1956, p. 912 et 30, 1956, p. 1444; H. G. Wolfhard et A. Strasser, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 172.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction du sesquioxyde d'europium et la préparation du protoxyde d'europium.* Note (*) de M. **Jean-Claude Achard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction du sesquioxyde d'europium conduit à la formation de plusieurs composés intermédiaires. L'un de ceux-ci est le protoxyde d'europium dont on donne une méthode de préparation.

Alors que de nombreux composés de l'europium divalent sont bien connus, toutes les tentatives de préparation du protoxyde d'europium (EuO) étaient jusqu'à ces dernières années restées vaines. Le seul oxyde connu était le sesquioxyde Eu_2O_3, correspondant à la trivalence commune à tous les éléments des terres rares. Celui-ci possède deux formes cristallines : la forme C de Goldschmidt, cubique à faces centrées (paramètre $a = 10,84$ Å) [1] stable jusqu'à environ 1100° C, la forme B de Goldschmidt, monoclinique [2] qui apparaît au-dessus de 1100°, mais demeure à l'état métastable à la température ordinaire.

Brauer [3], en 1955, réussit à préparer des cristaux mixtes de protoxyde d'europium et d'oxyde de strontium, cristaux dans lesquels la proportion atomique de l'europium, dans les meilleures conditions opératoires, ne dépassait pas 8 %.

Eick, en 1956 [4], en chauffant vers 1300-1500° C, en atmosphère d'argon (750 Torr), un mélange de sesquioxyde d'europium et de lanthane métallique a obtenu la distillation, en très faible quantité, d'un produit dont il a pu définir la structure (cubique à faces centrées) identique, à la valeur des paramètres près (5,1439 Å), à celle du protoxyde de samarium (SmO). Il en a déduit, sans autre identification, que le produit distillé était EuO.

En 1957, j'ai commencé l'étude des réactions du carbone sur les oxydes trivalents de samarium, d'europium et d'ytterbium. Les opérations conduites sous vide permettent d'obtenir, dans la phase distillée, des mélanges de protoxydes et de métaux en proportions variables.

Dans le cas particulier de l'europium [5], le protoxyde condensé présente divers aspects (bleu, zone de condensation froide; rouge, zone plus chaude) mais toujours la même structure (cubique faces centrées, paramètre = 5,14 Å).

Les recherches qui font l'objet de cette Note, ont pour but de préciser les conditions d'obtention, à partir de son sesquioxyde, des oxydes inférieurs de l'europium et, en particulier, du protoxyde EuO. J'ai utilisé principalement, pour les traitements à haute température, un des fours solaires à axe vertical du Laboratoire de Mont-Louis (Pyrénées-Orientales).

Les résultats obtenus sont les suivants :

a. Distillation du sesquioxyde d'europium en l'absence de réducteur. — On obtient sous vide un distillat brun rouge qui paraît indiquer une réduction partielle du sesquioxyde. Néanmoins, le spectre de diffraction

du distillat est identique à celui du sesquioxyde; les raies du protoxyde ne sont pas apparentes.

b. Chauffage rapide du sesquioxyde en présence d'un excès de carbone. — A température très élevée, entre 2 000 et 2 500° C, le sesquioxyde distille rapidement sous vide sans altération notable. Le protoxyde ne se forme pas.

c. Chauffage progressif du sesquioxyde en présence de carbone en diverses proportions. — Le sesquioxyde fraîchement calciné est mélangé avec une proportion choisie de poudre de graphite et comprimé à la presse sans addition de liant. La pastille obtenue est placée dans un creuset de tantale, situé à l'intérieur d'un creuset de graphite qui reçoit le rayonnement solaire par sa surface latérale. L'ensemble est d'abord dégazé sous vide à 1000°, puis chauffé en atmosphère d'argon, sous une pression de 500 Torr, pendant 2 h à 1300° environ, porté pendant 2 à 3 mn à 1600-1700° et refroidi lentement. Dans de telles conditions, la réduction du sesquioxyde est obtenue *in situ* sans distillation.

Les différents essais ont été effectués avec des proportions de carbone comprises entre 0,15 et 0,6 atome de carbone par atome d'europium.

1° Lorsque la proportion initiale de carbone varie de 0,15 à 0,4 atome par atome d'europium, la proportion at. O/at. Eu dans les produits obtenus est comprise entre 1,4 et 1,04. Les spectres de diffraction de ces échantillons montrent l'existence d'une phase nouvelle distincte de celles du sesquioxyde et du protoxyde d'europium. Le maximum d'intensité des raies nouvelles est obtenu pour la proportion at. O/at. Eu = 1,3.

2° Lorsque la proportion atomique du carbone varie entre 0,4 et 0,6, on constate le renforcement des raies du protoxyde. Pour une proportion de 0,5, qui correspond à la réaction $Eu_2O_3 + C \rightarrow 2\,EuO + CO$, il existe encore quelques faibles raies parasites, et le rapport at. O/at. Eu est très légèrement supérieur à 1.

Par contre, avec 0,6 atomes de carbone par atome d'europium, on obtient un produit ne contenant pratiquement pas de carbone et donnant un rapport at. O/at. Eu = $1 \pm 0{,}02$. Le diagramme de diffraction donne seulement les raies de EuO (cubique face centrée, paramètre 5,14 Å).

Le protoxyde d'europium est obtenu fondu, au-dessous de 1700° C. Dans ces conditions de préparation, il a un aspect rouge sombre. Il est stable à l'air et ne se détruit que lentement sous l'action de l'eau. Sa densité est voisine de 7,7 g/cm³ (densité calculée d'après le réseau : 8,18 g/ml).

Sous vide à 1700° C, EuO peut être distillé sans décomposition. On obtient, comme dans les expériences précédentes, des condensats bleus et rouges de structure cristalline identique.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) G. Brauer et H. Gradinger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, nos 5-6, 1954, p. 209-226.
(2) C. E. Curtis et A. G. Thorp, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, n° 3, 1959, p. 151.
(3) G. Brauer, R. Muller et K. H. Zapp, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, 1955, p. 40.
(4) H. Eick, N. C. Baenziger et L. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5147.
(5) J. C. Achard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1064; *Thèse*, Paris, juin 1958.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une combinaison du sesquioxyde de lanthane avec le protoxyde de nickel.* Note de MM. **Marc Foëx**, **André Mancheron** et Mlle **Martine Liné**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude du système formé par le sesquioxyde de lanthane avec le protoxyde de nickel nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un composé La_2NiO_4. Il est possible de préparer ce composé à partir du mélange équimoléculaire des oxydes constituants ($La_2O_3 + NiO$) par simple frittage, à 1500° C par exemple, ou encore par fusion au four solaire vers 1750° C. De petits monocristaux atteignant quelques millimètres de longueur ont été obtenus, en présence d'air, par fusion suivie d'un refroidissement lent, à l'aide d'un procédé mis au point par F. Trombe et l'un de nous [1] au laboratoire de l'Énergie solaire du C. N. R. S. de Montlouis.

Les déterminations cristallographiques effectuées au laboratoire de Cristallographie du C. N. R. S. de Bellevue ont permis de mettre en évidence, à l'aide de clichés de Laue et de Weissenberg, un axe quaternaire et une structure quadratique. Par le procédé du cristal oscillant on a trouvé : $a = 3{,}87 \pm 0{,}02$ Å, $c = 12{,}60 \pm 0{,}03$ Å, $c/a = 3{,}26$. La méthode de Weissenberg donne les résultats suivants : $a = 3{,}87 \pm 0{,}02$ Å, $c = 12{,}65 \pm 0{,}05$ Å. Les clichés de Weissenberg obtenus par rotation autour des axes a et c ont révélé un certain nombre d'extinctions systématiques qui peuvent toutes se ramener à l'unique condition de réflexion $(hkl)\ h + k + l = 2n$. On en déduit que le réseau du cristal étudié est centré et appartient au groupe de symétrie D_{4h}^{17}.

Des spectres de poudre Debye-Scherrer, établis à Montlouis, au moyen d'un appareil à goniomètre et compteur, confirment les valeurs précédentes. On trouve ainsi, d'après une série de mesures effectuées sur six échantillons provenant de préparations différentes :

$$a = 3{,}86_4 \pm 0{,}003\ \text{Å}, \qquad c = 12{,}63_0 \pm 0{,}010\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 3{,}26_9.$$

La densité, mesurée par la méthode hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone, indique des valeurs voisines de 6,95 en opérant sur un produit finement broyé. La densité théorique serait de 7,05 en admettant que la maille cristalline contienne deux molécules La_2NiO_4.

La_2NiO_4 fond d'une façon congruente à une température approchant 1750° C.

Notons que Bertaut et Forrat [2] ont déjà fait état « d'une série de composés formés par l'oxyde de lanthane avec l'oxyde de nickel dont la composition varie entre La_2O_3, 0,8 NiO et La_2O_3, 1,8 NiO ». Plus récemment Wold, Post et Banks [3] ont préparé un composé de nickel trivalent en traitant, entre 800 et 1300° C, un mélange des oxydes constituants en

présence de carbonate de sodium. Ce composé, dont la formule correspondrait à $LaNiO_3$, aurait une structure rhomboédrique hexagonale, dérivée de la structure perowskite.

Au cours de cette étude, nous avons également préparé un composé de formule $LaNiO_3$, par décomposition à 500 ou 600° C, d'un mélange des nitrates en proportions convenables. Ce corps, qui, d'après nos premiers examens effectués sur des poudres, aurait une structure type perowskite proche du cubique avec $a = 3{,}85$ Å, perd de l'oxygène entre 900 et 1500° C, et donne finalement naissance à un mélange de protoxyde de nickel NiO et du composé La_2NiO_4, qui fait l'objet de cette étude. Lors de cette décomposition, on note l'apparition de différents produits présentant un degré d'oxydation intermédiaire et des structures différentes de celles décrites ci-dessus. L'étude du système La_2O_3-NiO lui-même ne nous a pas permis, jusqu'à présent, de mettre en évidence l'existence d'autres composés, non plus que la formation de solutions solides étendues au voisinage de La_2NiO_4.

A titre comparatif, on peut noter que l'oxyde de lanthane se combine également avec les oxydes de cobalt CoO et de cuivre CuO, pour donner des composés La_2CoO_4 et La_2CuO_4, présentant une structure à première vue plus complexe que celle de La_2NiO_4. La_2CoO_4 peut être préparé par frittage ou fusion des oxydes constituants sous vide. La_2CuO_4 s'obtient par réaction des oxydes en dessous de 1200° C, il se dissocie à haute température en donnant de l'oxyde de lanthane et de l'oxyde cuivreux Cu_2O. Enfin d'autres oxydes des terres rares donnent des composés semblables.

(1) F. Trombe et M. Foëx, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2605.

(2) F. Bertaut et F. Forrat, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 129.

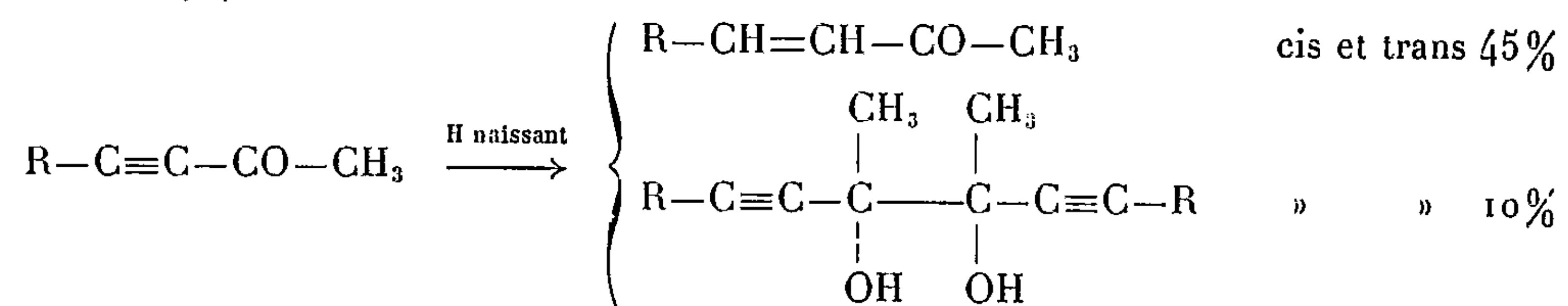
(3) A. Wold, B. Post et E. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4911.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation chimique de méthyl-cétones α-acétyléniques.* Note de MM. **Marc Henri Durand** et **Léon Piaux**, présentée par M. Marcel Delépine.

En série aliphatique, la réduction chimique de méthylcétones α-acétyléniques par le mélange zinc-acide acétique donne surtout la cétone éthylénique correspondante sous les deux formes cis et trans et un peu de l'α-glycol bitertiaire diacétylénique de duplication. En série arylaliphatique, la cétone saturée correspondante et une ε-dicétone de doublement sont obtenues.

La réduction des aldéhydes α-acétyléniques par l'hydrogène naissant provenant du mélange zinc-acide acétique conduit surtout aux α-glycols bisecondaires diacétyléniques de duplication (Rdt 20 à 30 %) avec un peu d'alcool primaire (5 à 10 %) [1], [2], [3]. La réduction porte sur la fonction carbonylée et non sur la triple liaison; tout au moins aucun produit éthylénique n'a été mis en évidence.

La réaction semble beaucoup moins sélective dans le cas des méthyl-cétones α-acétyléniques. L'hydrogénation chimique, faite comme dans le cas des aldéhydes, conduit à la méthyl-cétone α-éthylénique sous les deux formes cis et trans en quantité à peu près équivalente (Rdt 40 à 50 %) et au glycol bitertiaire diacétylénique de duplication difficile à purifier (Rdt 10 %). On a



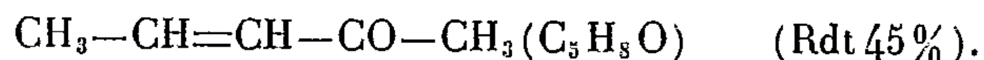
En série arylaliphatique, le seul exemple étudié, la phényl-1 butyne-1 one-3, $C_6H_5—C≡C—CO—CH_3$ a donné la cétone saturée correspondante $C_6H_5CH_2CH_2COCH_3$ (Rdt 15 %) et une ε-dicétone de doublement (Rdt 35 %), également saturée.

L'hydrogénation, classique, consiste à faire agir l'acide acétique tombant goutte à goutte sur la solution hydroalcoolique de la cétone en présence de poudre de zinc, maintenue vers — 5°, sous forte agitation pendant une dizaine d'heures ou plus. Après filtration, extraction à l'éther et séchage, on chasse l'éther et l'on distille.

1. *Série aliphatique.* — L'étude porte sur trois cétones déjà connues, la pentyne-3 one-2 (C_5H_6O), l'heptyne-3 one-2 ($C_7H_{10}O$) et l'octyne-3 one-2 ($C_8H_{12}O$).

1° Réduction de la pentyne-3 one-2; les produits obtenus sont :

a. la cétone α-éthylénique, pentène-3 one-2,



Ce produit est identifié par ses constantes physiques et ses dérivés cristallisés [4] : É 122°; n_D^{20} 1,4355; d_4^{20} 0,860; 2.4-DNPH rouge F 158° (alcool); semicarbazone F 143°.

Nous n'avons pas mis ici en évidence les deux formes cis et trans sans doute parce que la différence des températures d'ébullition est trop faible [5];

b. un liquide sirupeux à partir duquel a cristallisé en quelques semaines un solide blanc, le glycol bitertiaire diacétylénique, diméthyl-4.5 octadiyne-2.6 diol-4.5 F 62-63°.

Analyse : $C_{10}H_{14}O_2$, calculé %, C 72,2; H 8,5; trouvé %, C 72,0; H 8,9.

L'hydrogénation catalytique au nickel de Raney se fait dans les conditions ordinaires de température et pression en fixant le volume d'hydrogène prévu et conduit au diméthyl-4.5 octane diol-4.5 F 95° déjà décrit [6].

Les spectres infrarouges [7] du glycol montrent une bande d'absorption intense à 3 300 cm^{-1} (vibration O—H associé), une très faible bande vers 2 200 (vibration de valence —C≡C—), une bande moyenne vers 1 680 (peut-être due à des impuretés cétoniques) et vers 1 175 une bande d'absorption assez large (voisine de la bande de vibration C — OH des alcools tertiaires à 1150).

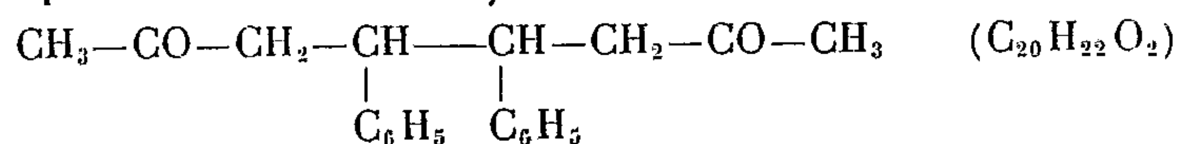
2° Des résultats analogues ont été obtenus avec les deux autres cétones aliphatiques et contrôlés de même par hydrogénation et examen des spectres infrarouges.

2. *Série arylaliphatique.* — L'étude porte comme nous l'avons dit sur la phényl-1 butyne-1 one-3 C_6H_5—C≡C—CO—CH_3 ($C_{10}H_8O$).

L'hydrogénation a été faite vers 0° avec un fort excès de mélange hydrogénant pendant 24 h.

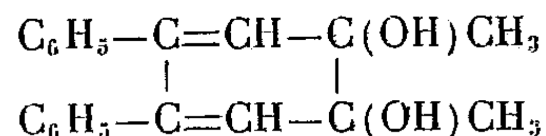
a. On retire par distillation un liquide identifié comme étant la phényl-1 butanone-3 $C_6H_5CH_2CH_2COCH_3$ ($C_{10}H_{12}O$) (Rdt 15 %). $É_{14}$ 116-117°; n_D^{18} 1,514; oxime F 86°; semicarbazone F 142°.

b. En continuant la distillation vers 170° sous 0,5 mm passe un liquide cristallisant rapidement F 160-161°. On peut encore extraire les mêmes cristaux du résidu de distillation (Rdt total 30 %). Il s'agit de l'ε-dicétone, la diphényl-4.5 octane dione-2.7 :



déjà obtenue de diverses manières et en particulier par hydrogénation chimique de la benzylidène-acétone [8].

Ces résultats sont en accord avec ceux de Lepage [9]. Nous trouvons comme lui principalement l'ε-dicétone, avec en plus la cétone saturée, mais il n'avait pas pratiqué la distillation, cherchant directement les produits solides. Nous n'avons pas retrouvé son produit fondant à 85° auquel il attribue la constitution



Nous n'avons pas plus que Lepage isolé le glycol de duplication $[C_6H_5—C\equiv C—C(OH)CH_3—]_2$ connu sous les deux formes méso et racémique. Nous n'avons pas trouvé non plus la benzylidène-acétone, soit cis [liquide selon Schinz (10)], soit trans qui en est la forme courante.

Ces résultats s'expliquent grâce au mécanisme de réaction que J. Wiemann et ses collaborateurs ont exposé dans diverses publications (11) concernant l'hydrogénation des cétones α-éthyléniques. Ils font intervenir des radicaux actifs provenant de la décharge des ions sur la surface du métal. Les résultats précédents apportent ainsi une confirmation de ce mécanisme.

(1) L. PIAUX et M. H. DURAND, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.

(2) M. H. DURAND, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1562.

(3) M. H. DURAND, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3469.

(4) G. MARTIN, *Ann. Chim.*, 3e série, 4, 1959, p. 541.

(5) R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS et P. ARNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 119.

(6) PACE, *Atti Accad. Lincei*, 8, 1928, p. 309.

(7) Les spectres infrarouges de tous nos produits sont dus à L. Henry. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1}.

(8) C. HARRIES et G. ESCHENBACH, *Ber. d. chem. Ges.*, 29, 1896, p. 380 et 2121.

(9) LEPAGE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1951.

(10) G. GAMBONI, V. THEUS et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 255.

(11) J. WIEMANN et M. JON, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1125.

(*Laboratoire de Chimie III P. C. B.*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Sur la « wiikite » et la « loranskite ».*
Note de M. **Daniel Fauquier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'ensemble des espèces minérales qu'on rencontre à l'état métamicte dans la nature comprend principalement, d'une part, tout un groupe de silicates uranifères (zircon, thorite, gadolinite, allanite, tscheffkinite, etc.) et, d'autre part, la totalité des niobotantalates et titanates uranifères. L'étude des espèces constituant le second groupe est grandement compliquée par le fait qu'elles n'ont pas de correspondants non uranifères (et par conséquent non métamictes) connus, alors que les silicates, ou l'uranium entre par remplacement, en possèdent.

Comme nous savons (1) on ne peut dans ces conditions qu'essayer de déduire la composition chimique et la structure originelle des niobotantalates à partir des phases minérales qui se constituent en leur sein après chauffage. Il est apparu à la suite des études que nous avons faites sur ces produits, que la grande diversité des caractéristiques chimiques et physiques présentée par les échantillons de ces minéraux, rend souvent délicate leur identification à une des espèces qui ont été créées pour eux. D'ailleurs dans ce cas, l'élaboration de la notion d'espèce se limite à la définition d'une variation minimale de composition chimique en relation avec la présence de faces cristallines, heureusement très souvent bien développées mais également très souvent inexistantes.

Poursuivant systématiquement l'étude minéralogique que j'ai commencée sur les espèces propres aux pegmatites de Madagascar, j'ai entrepris récemment celle d'échantillons de deux espèces particulières aux pegmatites du bouclier nordique : la wiikite et la loranskite.

Cette étude a porté sur tous les échantillons disponibles dans la collection du Muséum. Dix en tout, dont deux étiquetés « loranskite » et huit étiquetés « wiikite ». Ils ont été recueillis dans les pegmatites de la région du lac Ladoga par des géologues finlandais, de sorte que nous sommes assurés qu'ils correspondent bien aux substances désignées sous ce nom.

Ces minéraux sont massifs, imbriqués dans d'épais feuillets de mica noir et associés intimement à de gros cristaux de feldspath laiteux ou rouge plus ou moins clair. Par la couleur, on peut distinguer trois variétés. Jaune ocre à jaune verdâtre et éclat résineux, noir à éclat submétallique et brun rouge résineux. Ces trois types peuvent coexister dans la même masse. Nous ne possédons pas d'échantillon présentant des faces cristallines.

Les résultats obtenus à partir de l'analyse des diverses propriétés physiques permettent de distinguer deux groupes principaux.

1° Les échantillons présentant les raies de diffraction X de l'anatase à l'état naturel, puis après chauffage prolongé à 1 000° dans l'air, les raies

d'une phase pyrochlore (avec a_0 allant de 10,302 Å pour la maille la plus petite, à 10,329 Å pour la plus grande); on observe en outre les raies d'une structure du type rutile.

Les courbes d'analyse thermique différentielle (A. T. D.) sont celles du pyrochlore.

La radioactivité est élevée. Elle varie assez peu avec les échantillons et elle correspond en moyenne à des teneurs en UO_2 de l'ordre de 15 %.

Optiquement, l'aspect général est celui des niobotantalates les plus métamictisés, comme par exemple la bétafite, c'est-à-dire qu'on a des teintes allant du jaune clair au rouge plus ou moins sombre et réparties en volutes microscopiques. En lumière polarisée, les plages les plus claires s'éteignent plus ou moins, alors que les plus sombres restent colorées, probablement en raison de tensions internes. A propos de cette hétérogénéité de répartition de la coloration, phénomène général dans les niobotantalates, nous pensons qu'elle dépend de variations de composition provoquées par des déplacements d'ions. Cette hypothèse a été facilement vérifiée en ce qui concerne les ions radioactifs, par l'étude de la répartition de la radioactivité au moyen des émulsions nucléaires. Nous avons pu constater ainsi que la radioactivité est uniformément répartie dans le minéral à l'échelle microscopique. Il s'agit ici des plages que constitue le fond du minéral. Ce fond est parcouru en tous sens par un réseau de fines veinules remplies, soit d'anatase, soit par de la calcite, soit par de l'aragonite. Comme dans la plupart des autres niobotantalates titanifères, l'anatase est celle dont on voit les raies de diffraction X à l'état naturel. Il ne s'agit donc pas d'un « fantôme » de réseau ayant résisté à la métamictisation, mais d'un produit de formation secondaire (2). La calcite ou l'aragonite proviennent du milieu extérieur où elles injectent les lits de biotite entourant la substance métamicte, dans laquelle elles pénètrent ensuite en plusieurs endroits. Quelques échantillons ont montré sur leur courbe d'A. T. D. un petit crochet endothermique coïncidant avec celui formé par la transformation de l'aragonite en calcite.

2° A l'état naturel, les autres échantillons donnent aux rayons X des raies qui n'ont pu être rapportées à aucune structure connue. Les plus intenses correspondent aux écartements réticulaires suivants : 3,52, 2,86, 2,04, 2,01 et 1,88 Å. Après chauffage à 1 000° dans l'air on obtient les raies d'une structure cubique du type UO_2 et dont le paramètre $a_0 = 5,44$ Å. Nous avons identifié cette substance avec CeO_2. En effet, l'uranium est pratiquement absent des échantillons composant ce groupe et de toute façon il aurait pris la forme U_3O_8 dans les conditions de chauffage adoptées. Par contre, Ce_2O_3 existe avec des teneurs d'environ 20 %, et ThO_2 (2 à 3 % en moyenne) explique la légère augmentation de la maille. Ces clichés comportent en outre les raies 4,03 et 2,52 Å qui n'ont pas été identifiées.

En A. T. D., les courbes présentent un pic endothermique à 200° et un

à 550° suivis par un pic exothermique important à 850°. Ces courbes se rapprochent fortement de celles données par la gadolinite.

La radioactivité est faible et correspond en moyenne à 2 % d'UO_2.

Optiquement, ces minéraux sont jaune gris pâle en lumière naturelle et s'éteignent en lumière polarisée. Le fond est parsemé de craquelures parfois remplies d'une substance isotrope, et de taches diffuses de calcite.

Les minéraux dont la coloration est jaune ocre à jaune verdâtre correspondent sans ambiguïté au premier groupe. Ce sont plus particulièrement des niobotitanates contenant peu ou pas de tantale et environ 10 à 15 % de UO_2.

Les minéraux noirs et bruns rouge se classent dans le deuxième groupe. Leur composition chimique correspond à celle de silicates d'aluminium contenant jusqu'à 20 % de terres cériques, un peu de terres yttriques et environ 12 % de Fe_2O_3. U est pratiquement absent, ThO_2 et TiO_2 existent dans des teneurs de l'ordre de 2 %. Nb et Ta sont totalement absents. L'ensemble de leurs caractéristiques chimiques et physiques les rapprochent de l'allanite ou de la gadolinite ou mieux d'un mélange des deux. Il existe aussi quelques individus ayant des caractères intermédiaires entre les deux groupes.

Conclusions. — Les substances que nous avons étudiées sont métamictes, les unes s'identifient aux niobotantalates et les autres aux silicates. Leur rattachement aux types wiikite et loranskite n'est pratiquement pas possible, étant donné l'imprécision des travaux établissant ces deux espèces.

L. Lokka (³) n'a étudié que la chimie de ces corps et la comparaison de nos résultats nous incline à penser qu'il s'est trouvé en présence de mélanges de niobates d'uranium et de silicates d'aluminium contenant des terres rares. Plus récemment V. V. Kourbatov (⁴) propose d'apparenter la wiikite au pyrochlore. Les échantillons qu'il a étudiés sont probablement du type de ceux constituant notre premier groupe, mais il ne mentionne pas l'apparition du rutile après chauffage.

(1) J. ORCEL, D. FAUQUIER et M. FOËX, *Comptes rendus*, 245, 1955, p. 658.
(2) J. ORCEL et D. FAUQUIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 701.
(3) L. LOKKA, *Bull. Soc. Geol. Finlande*, n° 149, 1950.
(4) V. V. KOURBATOV, *Mem. Soc. Min. U. R. S. S.*, 3, 1959, p. 328.

GÉOLOGIE. — *Attribution au Primaire de la Série de Bakel (Mauritanie, Sénégal) considérée auparavant comme précambrienne.* Note (*) de M. **Jacques Delpy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des faciès de contact de la Série métamorphique de Bakel, réputée précambrienne, et de la Série paléozoïque située plus à l'Est montre qu'il y a passage latéral de l'une à l'autre par intervention d'un métamorphisme croissant vers l'Ouest. Des coupes permettent même, en précisant la stratigraphie de la Série de Bakel, de l'attribuer au Cambro-Ordovicien.

On considérait généralement la Mauritanie du Sud comme formée de trois ensembles géologiques : à l'Ouest une série métamorphique et plissée, précambrienne (Birrimien), au centre une série plissée, discordante sur la première et estimée aussi précambrienne (Falémien), enfin, plus à l'Est et discordants sur le tout, les plateaux paléozoïques du Tagant et de l'Assaba, Primaire horizontal ([1]).

L. Renaud ([2]), bien qu'ayant observé le passage progressif des faciès primaires aux faciès métamorphiques, préférait conserver cette interprétation traditionnelle.

En 1958, je démontrais, avec C. Bense, que le Falémien était en réalité du Primaire plissé, ([3]) et, par la suite, nos observations dans le Nord-Ouest du Tagant ([4]) et dans la région de Sélibabi ([5]) nous portaient à penser que le « Birrimien » pouvait être, là, du Primaire métamorphique.

Une coupe Nord-Est-Sud-Ouest, effectuée sur une cinquantaine de kilomètres dans la région de Dyonoba (12°,30 W, 17°,10 N), montre [les attributions sont rapportées à la Série du Tagant ([6])] :

1. Au Nord-Est les plateaux du Tagant plissés et comprenant du haut en bas :

— des schistes et grès en petits bancs du Gothlando-Dévonien, datés par des fossiles;
— deux formations massives de grès quartzites (formations 6 à 8 de la Série du Tagant), attribuées à l'Ordovicien;
— une épaisse série de pélites et de schistes, plus ou moins gréseux (formations 4 et 5 de la Série du Tagant) et qu'on peut attribuer au Cambrien supérieur.

2. Une zone pénéplanée, à tectonique ondulée, montrant du haut en bas, à la faveur des structures :

— des dolomies (formation 3 de la Série du Tagant);
— des schistes et grès chamois (formation 2);
— des jaspes et phtanites (formation 1).

3. Plus au sud-ouest encore, très plissés, des calcaires et surtout des schistes et pélites, analogues à ceux du Cambrien supérieur, paraissent recouvrir en concordance les schistes et grès chamois de la zone 2, et montrent parfois, conservés en position synclinale au sommet de la série, des grès cataclastiques qui ne seraient qu'un faciès tectonique des grès ordoviciens.

4. Les schistes de la zone plissée précédente prennent vers le Sud-Ouest, en même temps qu'une schistosité plus marquée, un faciès légèrement métamorphique, marqué par des phyllites, puis enfin deviennent des séricitoschistes et des chloritoschistes. Interstratifiés, on retrouve, avec des effets de boudinage, des bancs ou des lentilles de calcaire semblant non métamorphisé, et surtout des grès cataclastiques, mais non métamorphiques. Au-dessus des séricitoschistes reposent, en concordance, des synclinaux perchés de grès cataclastiques et étirés, mais rarement métamorphiques. Un des plus beaux exemples de cette structure est offert par les collines de Dyonaba qui montrent une fermeture synclinale dans deux épaisses formations de grès, totalisant une puissance de plus de 100 m. Toutes ces formations sont traversées par des filons et filonnets de quartz laiteux.

5. Encore plus vers le Sud-Ouest, on rencontre une série de dépressions orientées Nord-Sud et où affleurent les schistes, séparées par des croupes de quartzites. Ces quartzites deviennent de plus en plus métamorphiques vers l'Ouest.

Je résume les faits observés sur cette coupe, ainsi que sur différents itinéraires effectués dans la région :

1° Il existe un passage latéral très progressif de la roche non métamorphique à la roche métamorphique. Les schistes montrent d'abord une schistosité plus nette, puis une recristallisation aboutissant à un métamorphisme léger, mais indubitable : phyllites puis séricite. Les grès, d'abord cataclastiques, prennent vers l'Ouest une orientation (étirement), puis passent à des quartzophyllades, montrant parfois de grandes plages de muscovite;

2° les synclinaux perchés de la zone 4 montrent parfois, au milieu des grès tectonisés, des bancs métamorphiques, de même que les schistes métamorphiques ont des bancs de grès non métamorphiques interstratifiés. En revanche, les quartzophyllades montrent, dans leur partie orientale, des horizons non transformés;

3° sur les schistes métamorphiques, et en concordance, on voit vers l'Ouest des quartzophyllades, vers l'Est des grès cataclastiques, les deux formations dans leur faciès caractéristiques s'excluant mutuellement. Ce fait, avec la présence des formes intermédiaires, suggère l'équivalence stratigraphique des deux formations;

4° dans toutes les roches, le métamorphisme croît nettement vers l'Ouest, en étendue comme en intensité, et c'est uniquement dans la partie la plus occidentale de la région (vers 12° 45′ W et au-delà) qu'on rencontre les termes les plus métamorphiques de la série : quatzites à muscovite, micaschistes et cipolins.

On est conduit à proposer pour la Série de Bakel les équivalences ci-

dessous avec la Série du Tagant ([6]), du haut en bas :

Bakel.	*Tagant.*
Quartzites............................	Grès ordoviciens ? (formations 6-8)
Séricitoschistes avec grès, calcaires, pélites, etc.........................	Grès et pélites cambriens (formations 4-5)
	Dolomies cambriennes (formation 3)

Ces séries sont principalement différenciées par une tectonique et un métamorphisme croissant de l'Est à l'Ouest et donnant à ces formations cambro-ordoviciennes, suivant leur position par rapport à ces phénomènes, un style : « Primaire horizontal », « Primaire plissé », « Falémien » ou « Birrimien ».

(*) Séance du 25 avril 1960.

([1]) M. Roques, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 18, 1948, p. 589.

([2]) L. Renaud, *Le Précambrien du Sud-Ouest de la Mauritanie et du Sénégal oriental. Thèse Sciences*, Clermont-Ferrand, 1958.

([3]) C. Bense, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2388.

([4]) J. Delpy, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1374.

([5]) C. Bense, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, no 2, 1959, p. 183-186.

([6]) J. Delpy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, no 2, 1959, p. 123-127.

(Bureau de Recherches géologiques et Minières.)

PÉDOLOGIE. — *Sur l'importance de la vermiculite dans certains sols tempérés et dans les dépôts du Quaternaire ancien.* Note de Mlle **Thérèse Camez**, MM. **P. J. J. Franc de Ferrière**, **Jacques Lucas** et **Georges Millot**, présentée par M. Jean Wyart.

Les podzols, sols podzoliques et sols hydromorphes présentent la vermiculite dans la fraction argileuse du sommet des profils. Ce serait le terme de l'évolution des phyllites argileuses sous les climats tempérés humides. Certains dépôts détritiques du Quaternaire ancien contiennent de la vermiculite. Ils représenteraient le remaniement de sols formés sous climat tempéré et humide et datant du Pliocène.

1. *Détermination de la vermiculite.* — L'inventaire des minéraux argileux des profils pédologiques se poursuit. Depuis plusieurs années, nous pouvons déterminer dans certains profils à côté des minéraux argileux communs, des édifices interstratifiés et un minéral semblable à la vermiculite. Le comportement des raies de diffraction de ce dernier minéral est toujours le même. Il est caractérisé aux rayons X par une raie à 14 Å, suivie de la série faible des raies suivantes 7,15; 4,70; 3,57. Le traitement au glycérol n'a aucun effet, et le chauffage à 550° fait disparaître la raie à 14 Å qui s'affaisse sur celle à 10 Å des minéraux micacés présents. Ce comportement est le même que celui de la vermiculite. C'est pourquoi il est d'usage de qualifier ce minéral présent dans les profils pédologiques de vermiculite.

2. *Les sols à vermiculite.* — Nous avons déterminé cette vermiculite dans un grand nombre de sols provenant de diverses régions énumérées ici. Ces échantillons proviennent de nos prélèvements ou de ceux de MM. Duchaufour de Nancy et Schaefer de Strasbourg.

a. Podzols : Forêt de Bruyères (Vosges); Forêt des Écorces, Charquemont (Doubs); Forêt de Saint-Evroult (Orne); Lande de Lessay (Normandie); Herrenwald (Alsace); Barembach (Alsace); Forêt de Taintrux (Vosges); Reinhardsmunster (Alsace); Sillé-le-Guillaume (Sarthe).

b. Sols podzoliques : Forêt des Hospices de Nancy (Vosges); Le Bonhomme (Vosges); Battenheim (Alsace); Forêt de Salm (Vosges); Lande de Lessay (Normandie); Riespach (Alsace); Lutzelhouse (Alsace).

c. Sols hydromorphes : situés dans le Bruch de l'Andlau : Innenheim, Zellwiller, Niedernai, Meistratzheim (trois profils), Lipsheim, Hindisheim, Bischoffsheim.

La répartition des minéraux argileux a été étudiée le long des horizons des profils. On peut vérifier que l'horizon inférieur C, à peine altéré, contient les minéraux originels qui sont généralement l'illite et la chlorite. Dans l'horizon B on voit apparaître des interstratifiés « illite-vermiculite » et « chlorite-vermiculite » et fréquemment c'est dans l'horizon A supérieur, qu'avec les minéraux originels et les interstratifiés, survient la vermiculite.

Il est raisonnable de voir dans cette succession, une évolution. Les mécanismes pédologiques ont le pouvoir d'altérer et de transformer le mica et la chlorite des roches mères, en un minéral semblable à la vermiculite, par une série d'intermédiaires qu'on surprend. Cette transformation n'est réalisée que dans les podzols, sols podzoliques et sols hydromorphes, où les altérations sont vigoureuses.

Cette vermiculite a déjà été décrite dans certains profils à l'étranger ([1]). Mais ce qui nous frappe, après l'étude d'une centaine de profils de toutes sortes, c'est à la fois la régularité de cette transformation dans les podzols, sols podzoliques et sols hydromorphes et le fait qu'il s'agit du terme d'une évolution dans l'altération des phyllites argileuses. La vermiculite ne se rencontre jamais dans les rendzines, les sols bruns divers et les sols lessivés, que nous avons étudiés.

3. *La vermiculite des dépôts quaternaires anciens.* — Nous avons étudié la fraction argileuse de quelques dépôts détritiques du Quaternaire ancien : dans le Jura (forêt de Chaux), en Bresse (Chapelle Naude, La Saulsaie), dans le bassin d'Aquitaine (Pompignac en Gironde et Masseube dans le Gers). La vermiculite se trouve dans la roche mère et se retrouve dans les profils pédologiques qu'elle supporte, tantôt à la base, tantôt le long des horizons successifs. Il apparaît ici que la vermiculite fait partie du stock argileux originel des épandages détritiques du Pliocène et du Quaternaire ancien.

Nous avons recherché ce qu'on connaît des climats qui ont présidé aux grands remaniements de la fin du Pliocène. Il s'agit de climats humides atlantiques, où la podzolisation devait être le mécanisme d'altération pédologique le plus fréquent. Les sols pliocènes ainsi formés se sont enrichis en vermiculite et ont alimenté les grands épandages détritiques qui caractérisent le Quaternaire ancien en Alsace, en Bresse, en Aquitaine et en maintes régions de France.

4. *Conclusion.* — La vermiculite, avant une hydrolyse totale éventuelle, est la dernière phyllite argileuse qu'on trouve dans les profils de sols évolués que nous avons étudiés : podzols, sols podzoliques et sols hydromorphes. Dans l'état actuel de notre inventaire la vermiculite est le terme normal de l'évolution des argiles des sols en climat atlantique humide.

Le climat n'est que l'un des facteurs qui règle l'évolution ou la néoformation des minéraux argileux dans les sols. Dans chaque zone climatique des conditions particulières et en particulier le drainage peuvent mener à des minéraux différents. Mais si l'on s'en tient aux grands ensembles et aux effets massifs on voit apparaître une trilogie :

En climat équatorial et tropical la néoformation de la kaolinite est rapide et massive. En climat aride et subaride, on parvient dans certaines conditions à la montmorillonite. En climat tempéré humide, le terme des évolutions les plus poussées est la vermiculite. Notons aussitôt que dans le

premier cas il s'agit d'une néoformation totale, dans le dernier d'une évolution discrète du réseau d'origine : le cas médian est à étudier, mais doit être souvent néoformé.

Enfin les sols peuvent être remaniés. De la même façon que les faciès sidérolitiques sont le remaniement des sols tropicaux riches en kaolinite, de même les épandages détritiques des sols formés sous climat atlantique humide contiennent un témoin caractéristique : la vermiculite. C'est le cas des épandages détritiques du Pliocène et du Quaternaire ancien en France.

On a là un nouvel exemple de la possibilité de reconstituer par la sédimentologie, le paysage et le climat qui ont donné naissance aux sédiments.

(1) MAC EWAN, *Verres et Silic. ind.*, 12, 1947, p. 13; AVERY, STEPHEN, BROWN et YAALON, *J. Soil Sc.*, 10, 1959, p. 177; JACKSON, *Proc. sixth. Nat. Conf. and Clay Minerals*, 1957, p. 133; TAMURA, *Proc. Fourth. Nat. Conf. Clays and Clays Minerals*, 1956, p. 413; HATHAWAY, *Proc. third. Nat. Conf. Clays and Clay Minerals*, 1954, p. 74.

(*Institut de Géologie de l'Université de Strasbourg.*)

PÉDOLOGIE. — *Étude expérimentale de l'action de* Lumbricus herculeus (*Savigny*) (Oligochète Lumbricide) *sur la stabilité structurale des terres.* Note de Mme **Colette Jeanson-Luusinang**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Lumbricus herculeus a sur le sol deux actions opposées. Ses déjections peuvent être moins stables que la terre initiale par diminution de la cohésion ou plus stables par enrobage de cette terre par la matière organique.

Les différents résultats présentés dans la littérature sont en désaccord sur l'effet produit par les Lumbricides sur la stabilité structurale des sols. Il s'agit de la propriété que possèdent les agglomérats terreux de résister à l'action de l'eau. Les terres à structure stable restent grumeleuses, même après avoir reçu des pluies abondantes. Les terres à structure instable forment dans les mêmes conditions une sorte de boue à l'état humide, puis un mortier cohérent à l'état sec. C'est là une propriété essentielle, tant pour l'agriculture que d'une manière générale pour l'étude des problèmes édaphiques puisqu'elle commande la perméabilité et l'aération du milieu.

Technique. — Pour vérifier l'action des Vers de terre sur la structure, la méthode expérimentale paraissait la plus sûre; à cet effet, nous avons réalisé les expériences suivantes :

La terre initiale appartient à l'horizon d'accumulation (horizon B) d'un sol de limon de la région de Versailles. Elle contient 25 % d'argile, 3 ‰ de carbone total [1] et son pH est de 7,5.

Ce matériel est mélangé à de l'eau pour constituer une pâte, puis additionné de matière organique ou de calcaire, le tout est placé dans des tubes dont la base trempe dans un centimètre d'eau pour éviter la dessiccation. Ces tubes reçoivent en surface des Lumbricides [*L. herculeus* (Savigny)] [2] espèce commune dans les terres cultivées de la région parisienne.

Après deux mois, l'expérience est arrêtée, et les tubes soumis à une dessiccation rapide pour éviter que les animaux n'effectuent un travail complémentaire trop important à mesure que l'humidité se modifie.

Résultats. — Les tubes ont pris un aspect particulier. Dans le milieu mal aéré ainsi constitué se sont développés des ferments réducteurs, le fer présent à l'état d'oxyde libre est en partie passé à l'état ferreux et s'est dissous, conférant au matériel l'aspect bleu-verdâtre caractéristique du gley. Toutefois, autour des galeries des animaux, il s'est constitué des zones d'aération se traduisant par un manchon de terre, qui mieux aéré, a conservé la couleur marron originelle. Les témoins sans Lombricides sont uniformément réduits.

Lors du dépotage, nous avons prélevé des échantillons dans les parties réduites, dans les parties aérées, dans les déjections. La stabilité est

exprimée par un pourcentage d'agrégats résistants au tamisage sous l'eau, à la suite d'un prétraitement à l'alcool et au benzène ([5]). Le test alcool met en évidence les modifications de la stabilité due à une variation de la cohésion des particules de terre. Le test benzène montre les effets de stabilisation due à la matière organique.

Les deux tests de stabilité sont effectués sur les déjections et sur la terre non travaillée enrichie en farine de luzerne et en calcaire.

Stabilité structurale de la terre des élevages comparée aux déjections de Lumbricus herculeus.

Prélèvements.	Stabilité des agrégats en % test alcool.	test benzène.
Élevage dans horizon B	6,70	1,05
» » » B + lu	5,70	1,15
» » » B + Ca	8,95	1,35
Déjections	5,57	1,48

Horizon B : horizon d'accumulation d'un sol de limon ; lu : farine de luzerne; Ca : $CaCO_3$ en poudre.

Avec le test benzène, nous obtenons par ordre décroissant de stabilité le classement suivant : déjections, horizon B + calcaire, horizon B + luzerne, horizon B non traité. La stabilité des déjections a augmenté de 40 % par rapport à l'horizon B initial.

Avec le test alcool, la classification devient : horizon B + calcaire, horizon B non traité, horizon B + luzerne, déjections. Dans ce cas la stabilité des déjections a diminué de 16 % par rapport à l'horizon B.

La grande résistance des déjections à l'action de l'eau comparée à la terre de l'horizon d'accumulation est due au rôle protecteur de la matière organique, ce qui est mis en évidence par le test benzène. Dans ce cas, les calculs statistiques nous montrent que ce résultat est significatif avec une probabilité de 0,99. Pour le test alcool, les déjections ont une stabilité moindre que la terre non traitée, ce qui indique une diminution de la cohésion, ceci avec une probabilité de 0,9.

Conclusions. — Ces observations nous permettent de comprendre les différents résultats figurant dans la littérature, ils varient suivant la méthode employée et les déjections paraissent plus ou moins stables. Il faut considérer que la terre ayant passé à travers le tube digestif des Vers est relativement peu tassée. elle a donc une faible cohésion ce que traduit le test à l'alcool, par contre elle est enrobée de matière organique ce qui la rend plus stable au benzène.

L'influence des Lumbricides sur la structure du sol se marque ainsi sur le terrain. L'existence de deux effets opposés donnera un résultat final qui dépendra de leur importance relative. S'il y a peu de matière organique dans le milieu, l'effet du travail mécanique dominera, les turricules des Lumbricides seront moins stables. Si la terre contient des matières organiques fraîches, en quantité relativement abondante, l'effet de mélange

et d'assimilation donnera un résultat positif et les déjections seront plus stables. Dans une publication ultérieure, nous préciserons l'état sous lequel se trouve la matière organique dans les agrégats des turricules dans un milieu pauvre et un milieu riche en débris végétaux.

(1) Dosé par la méthode de P. Anne (3).

(2) Détermination d'après les clefs de A. Tétry (4) appelé souvent *L. terrestris* Linné.

(3) P. ANNE, *An. Agr.*, 1945, p. 161-172.

(4) A. TÉTRY, *Thèse*, Nancy, 1939, p. 296.

(5) S. HÉNIN, G. MONNIER et A. COMBEAU, *An. Agr.*, 1, 1958, p. 73-92.

(*Laboratoire des Sols,*
Centre national de Recherches agronomique, Versailles.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du 3-amino 1.2.4-triazol sur la croissance, la teneur en pigments et les intensités photosynthétique et respiratoire de* Chlorella pyrenoidosa *Chick*. Note de Mlle **Éveline Guérin-Dumartrait**, présentée par M. Raoul Combes.

L'aminotriazol, à des concentrations comprises entre 50 et 500.10^{-6}, détermine un blocage des divisions cellulaires des Chlorelles, avec hypertrophie des cellules et diminution des teneurs en chlorophylles et en caroténoïdes. L'intensité photosynthétique, par microlitre d'algues, est diminuée. L'intensité respiratoire est exaltée.

L'action du 3-amino 1.2.4-triazol sur la physiologie des Chlorelles est étudiée dans les conditions suivantes.

Les algues sont cultivées dans des conditions contrôlées, sur un milieu composé selon Tamiya et coll. ([1]) pour les macroéléments et selon Arnon ([2]) pour les oligoéléments. Ce milieu est enrichi en fer (concentration finale : $3,1.10^{-6}$) par addition d'un mélange de sulfate ferreux et d'acide tartrique. L'aminotriazol est ajouté aux concentrations de 25, 50, 100 ou 500.10^{-6}. L'ensemencement est fait avec des algues récoltées à la fin d'une période d'obscurité, à raison de 1 μl d'algues par millilitre. La culture dure généralement 7 jours. (A la concentration de $1\,000.10^{-6}$, l'aminotriazol bloque complètement la croissance dès la première journée.)

La vitesse de croissance est mesurée comme je l'ai indiqué précédemment ([3]). La teneur en eau des algues est déduite de la masse de substance sèche de 1 ml d'organismes, en admettant que leur densité est très voisine de 1.

Les pigments, extraits par un mélange de méthanol et d'éther de pétrole, sont desséchés sous vide et mis en solution dans l'acétone aqueuse. Les concentrations (c.) en chlorophylle *a* (chl. *a*) et en chlorophylle *b* (chl. *b*) sont déterminées ([3]). Les concentrations en caroténoïdes (car.) sont calculées d'après la formule suivante, établie selon les coefficients donnés par Mackinney ([4]).

$$\text{c. car.} = \frac{D_{460} - [(\text{c. chl.}\,a \times 3,19) + (\text{c. chl.}\,b \times 130,3)]}{200} \quad (\text{g/l})$$

D_{460} = densité optique de la solution à 460 mμ.

Les intensités photosynthétique et respiratoire des algues traitées pendant 7 jours aux concentrations de 100 et 500.10^{-6} et pendant 24 h à la concentration de 500.10^{-6} sont mesurées par la méthode de Warburg. Les principaux résultats sont indiqués dans le tableau ci-joint.

A la concentration de 25.10^{-6}, l'aminotriazol provoque une diminution de la vitesse de division des algues dont la taille est légèrement augmentée. Avec 50.10^{-6} quelques divisions cellulaires ont lieu jusqu'au 4e jour, puis

elles sont bloquées. Avec les concentrations plus élevées, le blocage des divisions survient avant 48 h.

Volume d'algues par culture (V.), en millilitres, et nombre de cellules ($\times 10^{-9}$) par culture (N.); température : 20° ± 2°C; éclairement : 5 800 lx.
Teneurs en chlorophylles et en caroténoïdes, en milligrammes par millilitre d'algues.
Teneur en eau des algues (T.) pour 100 de substance sèche.
Intensités photosynthétique (I. P.) et respiratoire (I. R.) : microlitres de O_2 émis ou absorbés par microlitre d'algues et par heure. (Densité des algues dans les fioles : 35 µl pour 3,5 ml de liquide, température : 25°C, éclairement : 2 000 lx.)
(A. T., aminotriazol.)

Durée de la culture.	Concentration en A. T.	V.	N.	Teneurs chl.	Teneurs car.	T.	I. P.	I. R.
7 jours	Témoin	3,3	132	11,8	2,4	285	-	-
	50.10^{-6}	1,8	27	8,1	1,7	276	-	-
	Témoin	3,6	140	12,4	2	308	11,4	0,8
	100.10^{-6}	2,4	21	8,3	1,4	289	7,9	1,5
	Témoin	3,6	135	9,6	2,1	325	8,4	0,6
	500.10^{-6}	1,8	19	4,4	1,3	265	4,2	1,3
24 h	Témoin	1,2	52	10,6	2,5	333	11,1	1
	500.10^{-6}	1,2	27	8,1	2,2	270	8,2	1,7

Le diamètre moyen des cellules traitées aux concentrations supérieures à 25.10^{-6} est de 5 à 6 µ, celui des cellules témoins est de 3,5 à 4 µ. Les cellules hypertrophiées sont de deux types. Les unes, très nombreuses pour les concentrations de 50 et 100.10^{-6}, ont un chloroplaste fragmenté et semblent en voie de division. Les autres, environ 90 % des algues traitées aux concentrations de 500.10^{-6}, ont un chloroplaste entier, hypertrophié et granuleux. La teneur en eau des algues traitées est un peu inférieure à celle des algues témoins.

Il est possible que, suivant la concentration employée, l'action de l'aminotriazol se manifeste à des stades différents du cycle de croissance des Chlorelles décrit par Hase et coll. [5].

Les algues traitées renferment généralement au moins autant de pigments par cellule que les algues témoins, mais comme elles sont hypertrophiées, leurs teneurs en pigments par millilitre d'organismes sont diminuées. Ainsi, la vitesse de synthèse des pigments est-elle plus diminuée encore que celle d'autres constituants. Néanmoins, la dépigmentation est faible, sans doute parce que les algues qui ne se multiplient presque pas conservent leurs pigments primitifs. Le rapport quantitatif entre chlorophylle *a* et chlorophylle *b* n'est pas modifié.

L'intensité photosynthétique, par microlitre d'algues, est diminuée sous l'action de l'aminotriazol. Cependant, l'intensité du phénomène par unité de chlorophylle reste inchangée. Par contre, l'intensité respiratoire est augmentée de 90 % en moyenne, après 24 h de culture.

L'aminotriazol provoque donc une diminution des teneurs en pigments

des algues, accompagnée d'une diminution de l'intensité photosynthétique, ainsi qu'une exaltation de la respiration et un blocage des divisions cellulaires. On peut penser, à titre d'hypothèse, que l'action de l'aminotriazol provoque, comme celle du 2.4-dinitrophénol [Kandler (6)] une diminution de la synthèse de l'adénosine triphosphate, ce que je me propose de vérifier.

(1) H. TAMIYA, E. HASE, K. SHIBATA, A. MITUYA, T. IWAMURA, T. NIHEI et T. SASA, *Carnegie Institution of Washington*, Publication 600. Washington D. C., 1953, p. 204-232.

(2) D. I. ARNON, *Amer. J. Bot.*, 25, 1938, p. 322-325.

(3) É. GUÉRIN-DUMARTRAIT, *Rev. Cyt. Biol. vég.*, 1960 (sous presse).

(4) G. MACKINNEY, *J. biol. Chem.*, 140, 1941, p. 315-322.

(5) E. HASE, Y. MORIMURA et H. TAMIYA, *Arch. Biochem. Biophys.*, 69, 1957, p. 149-165.

(6) O. KANDLER, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 675-684.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *La « lucidusculine », type d'un nouveau groupe pharmacologique d'alcaloïdes des Aconits.* Note de M. RAYMOND-HAMET, présentée par M. René Souèges.

Nous avons montré précédemment (1) que l'atisine, alcaloïde qui a été extrait de l'*Aconitum heterophyllum* Wallich ex Hooker f. et Th. et qu'on savait dépourvu de l'exceptionnellement forte toxicité des bases du groupe de l'aconitine, est douée du pouvoir de renforcer nettement les effets hypertenseurs de l'adrénaline.

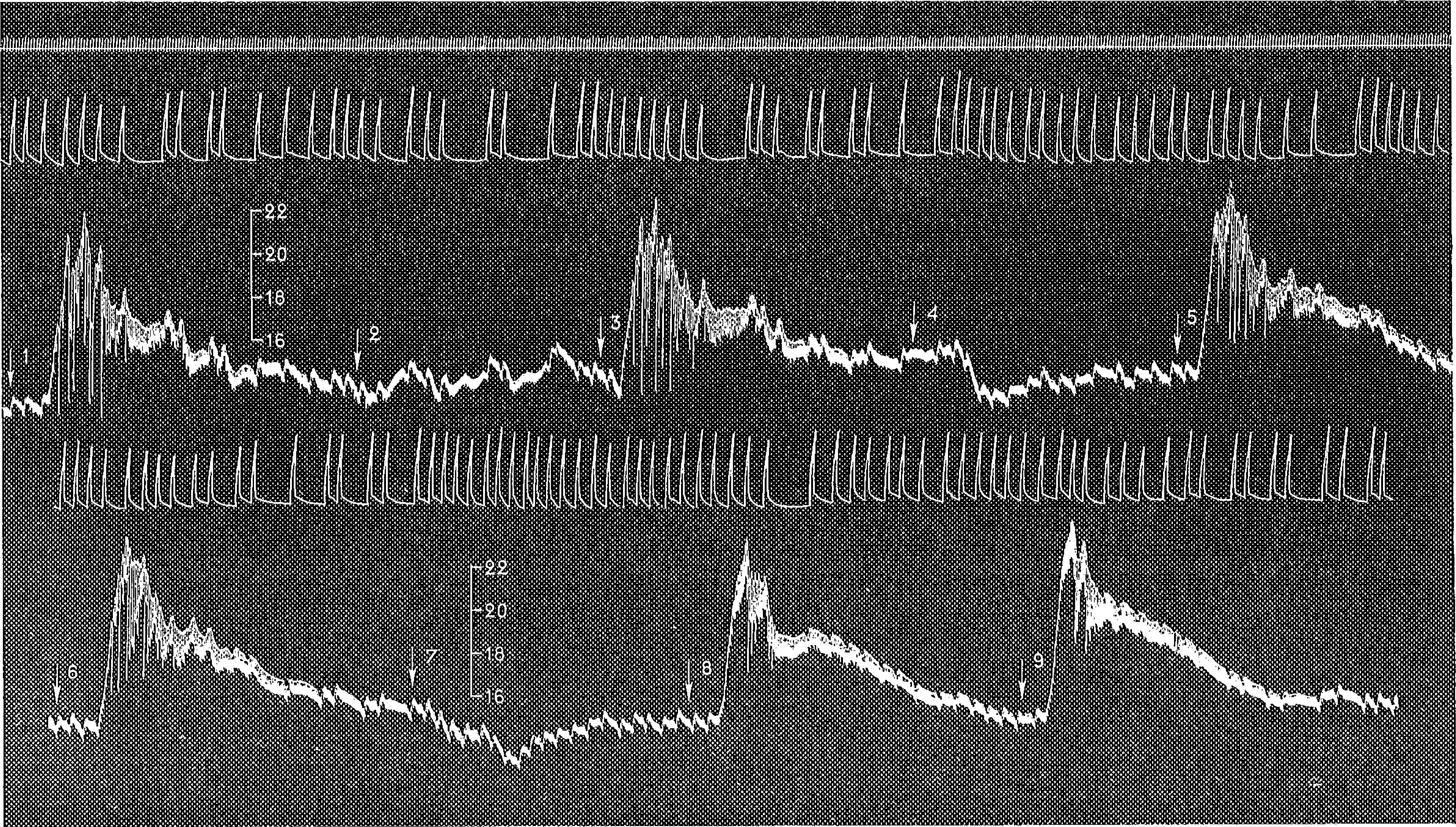
Riko Majima et Shin-Ichi Morio (2) ayant découvert dans un Aconit du Japon, l'*Aconitum lucidusculum* Nakai (3), un nouvel alcaloïde, la lucidusculine, qui aurait, d'après eux, quelque analogie avec l'atisine, nous avons profité de l'étude chimique de cette lucidusculine que Harusada Suginome et Takashi Amiya poursuivent depuis plusieurs années (4) pour solliciter et obtenir de ce dernier la quantité de cette base nécessaire à une étude pharmacologique.

Les expériences que nous avons pratiquées nous ont appris que si la lucidusculine est dépourvue de la toxicité des alcaloïdes du groupe de l'aconitine elle ne possède pas, comme l'atisine, le pouvoir d'augmenter les effets de l'adrénaline. Elle n'appartient donc ni au groupe de l'aconitine ni à celui de l'atisine et représente pour nous le type d'un nouveau groupe pharmacologique d'alcaloïdes des Aconits.

Dans le tracé que nous joignons à cette Note, l'injection d'adrénaline qui avait primitivement élevé la pression artérielle de 132 à 220 soit de 88 mm Hg, la haussa de 145 à 224 donc de 79 mm Hg, quand l'animal eut été soumis à l'action de 2 mg de lucidusculine par kilogramme, de 148 à 232 soit de 84 puis de 150 à 234 donc de 84 mm Hg quand il eut reçu de plus 4 mg de cette base par kilogramme, de 151 à 234 c'est-à-dire de 83 mm Hg puis de 154 à 240 donc de 86 mm Hg quand on lui eut encore injecté 8 mg de la même base par kilogramme, portant ainsi à 14 mg/kg la dose totale de lucidusculine administrée à l'animal.

Sur la pression artérielle, la lucidusculine qui, à la dose de 2 mg/kg, porte cette pression de 142 à 156 puis à 145 et se montre ainsi très faiblement hypertensive, entraîne une hypotension si on l'administre aux doses de 4 et de 8 mg/kg, mais cette hypotension est peu marquée puisque dans le premier cas la pression passe de 154 à 157, 136 et 148 mm Hg, dans le deuxième de 156 à 134 et 151 mm Hg.

Quant à la respiration elle n'est pas modifiée par la lucidusculine à la dose de 2 mg/kg et n'est accélérée que de façon insignifiante par 4 mg de cet alcaloïde par kilogramme, de façon un peu plus marquée mais encore très faible par 8 mg de cette même base par kilogramme.



Chien de 14 kg anesthésié par le chloralose (12 cg/kg). 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : contractions respiratoires enregistrées au moyen de l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey; 3e et 5e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène en 1, 3, 5, 6, 8 et 9, 0,02 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst, en 2, 28 mg, en 4, 56 mg, enfin en 7, 112 mg de lucidusculine salifiée par l'acide tartrique. Tracés réduits de 40 %.

Ajoutons enfin que si la lucidusculine ne paraît pas modifier la bradypnée adrénalinique, elle semble diminuer très faiblement la bradycardie produite par l'adrénaline.

(1) Raymond-Hamet, *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 479.
(2) *Proc. Imp. Acad.* (Tokyo), 7, 1931, p. 351.
(3) *Botan. Magaz.* (Tokyo), 31, 1917, p. 26.
(4) Harusada Suginome, S. Kakimoto et J. Sonoda, *J. Fac. Sc. Hokkaido Univ.*, 3e série, 4, 1950, p. 25.
(5) Takashi Amiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 1957, p. 677 et 32, 1959, p. 421 et 1133.

PHYSIOLOGIE. — *Pouvoir antirachitique de composés divers, dits de structure : lactose, glucosamine, L-xylose, mannitol.* Note de M. **Paul Fournier** et Mlle **Yvonne Dupuis** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Introduits dans le régime normalement calcique de rats préalablement rendus rachitiques par une carence en calcium, divers composés de structure : lactose, glucosamine, L-xylose, mannitol, se révèlent antirachitiques. Ces composés permettent le rétablissement accéléré de la calcémie, pendant que les lésions osseuses tendent vers la guérison.

Le groupe des composés dits de structure englobe, avec le lactose, de nombreux corps qui manifestent des qualités plastiques à l'égard du squelette et de l'intestin (2).

Chez le Rat, une déficience du régime en calcium cause un rachitisme caractérisé par l'effondrement de la calcémie ainsi que par des anomalies de l'ossification endochondrale. L'administration d'un sel de calcium à l'animal rachitique ne permet le retour accéléré de la calcémie au niveau normal que si le régime renferme un composé de structure (3), (4), ou, comme on le sait classiquement, de la vitamine D. Les lésions osseuses de ce rachitisme tendent vers la guérison lorsque les rats reçoivent du lactose ou, bien entendu, de la vitamine D (5).

Nous examinerons l'effet simultané de l'ingestion de composés de structure divers : lactose, glucosamine, L-xylose, mannitol, sur les anomalies osseuses et sur l'hypocalcémie causées par une carence calcique préalable. Le choix de ces composés a été fait d'après leur origine, trop variée pour qu'une éventuelle propriété antirachitique commune puisse résulter de la présence, dans chacun d'eux, de vitamine D.

Conditions opératoires. — Des rats Wistar, d'environ 75 g, de l'élevage du laboratoire, sont soumis pendant 18 jours à un régime hypocalcique, renfermant 50 mg de calcium pour 100 g. A la fin de cette période, six animaux sont sacrifiés. Une calcémie de 51 mg/l, en moyenne, un épaississement exagéré du cartilage de conjugaison du tibia traduisent un état rachitique prononcé.

	Régime hypocalcique.	Régimes calciques.				
		Témoin.	Lactose.	Glucosamine.	L-xylose.	Mannitol.
Caséine purifiée (6)....	15	15	15	15	15	15
Huile d'arachide	8	8	8	8	8	8
Amidon de blé........	72	70,5	50,5	60,5	60,5	60,5
Composé de structure..	0	0	20	10	10	10
Levure sèche..........	3	3	3	3	3	3
Mélange salin (7) sans $CaCO_3$,...........	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
$CaCO_3$...............	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Vitamine A en (U. I.)..	250	250	250	250	250	250
TiO_2................	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Les rats sont alors répartis en cinq lots de 10. Tous reçoivent des régimes équilibrés, bien pourvus en calcium. Le régime du lot témoin ne renferme pas de composés de structure, contrairement aux quatre autres qui contiennent du lactose, de la glucosamine, du L-xylose ou du mannitol. La composition des divers régimes figure, en grammes pour 100 g, dans un tableau.

Les animaux de chaque lot sont sacrifiés par groupe de 5 après avoir reçu les régimes calciques pendant 13 ou 18 jours. Le calcium sérique est dosé. Un tibia, fendu dans la longueur, est examiné directement à la vue. L'autre tibia sert à la préparation de coupes histologiques.

Résultats. — Les résultats des dosages de la calcémie, ceux de l'appréciation visuelle du rachitisme, sont consignés dans un tableau.

Observations du pouvoir antirachitique des composés de structure.

	Désignation des lots.				
	Témoin.	Lactose.	Glucosamine.	L-xylose.	Mannitol.
	Après 13 jours de régime calcique.				
Calcémie (mg/l) :					
Moyenne par lot......	62	91	93	84	85
Valeurs extrêmes	55 ; 68	84 ; 95	75 ; 100	66 ; 95	66 ; 91
Degré de rachitisme osseux :					
Appréciation moyenne.	+ + + +	+	0	+	0
Aspects extrêmes......	+ + ; + + + + + +	0 ; + + +	0	+ ; + +	0 ; +
	Après 18 jours de régime calcique.				
Calcémie (mg/l) :					
Moyenne par lot......	69	100	96	101	97
Valeurs extrêmes......	65 ; 78	97 ; 105	90 ; 105	96 ; 105	96 ; 100
Degré de rachitisme osseux :					
Appréciation moyenne.	+ + +	0	0	0	0
Aspects extrêmes......	+ ; + + + +	0	0	0 ; +	0 ; +

Après 13 jours d'administration des régimes calciques, la calcémie des rats du lot témoin est encore très basse (62 mg). Les quatre croix par lesquelles est jugé le degré de rachitisme des os de ces rats signifient que le cartilage de conjugaison sous-jacent au plateau tibial est très épaissi et limité par une ligne d'ossification sinueuse. Au 18e jour, en fin d'expérience, ces signes sanguins et osseux ne sont que peu améliorés.

Contrairement à ces rats témoins, tous les rats dont le régime comporte un composé de structure quelconque : lactose, glucosamine, L-xylose, mannitol, évoluent vers la guérison. La calcémie tend à retrouver sa valeur normale de 110 mg/l. Dans presque tous les cas, le cartilage de conjugaison redevient une mince bande nacrée. Les nombreux o du tableau indiquent qu'au niveau du cartilage le rachitisme n'apparaît plus.

L'observation des coupes histologiques du plateau tibial corrobore les précédentes indications relatives au cartilage et permet d'examiner la

région d'ossification. Chez les animaux dont les lésions sont maximales, les travées directrices sont élargies, irrégulièrement orientées, tortueuses; elles n'ont plus cet alignement régulier si caractéristique de l'état normal. Les ostéoblastes ne réalisent que très imparfaitement l'aspect épithélioïde qui leur est habituel. Il existe des plages étendues de tissu fibreux. Chez les autres animaux du lot témoin, ces mêmes lésions se retrouvent, quoique atténuées.

Par contre, lorsque le régime comporte un composé de structure : lactose, glucosamine, L-xylose, mannitol, les lésions rachitiques ont rétrogradé. Le plus souvent, on retrouve partout une ossification normale : cartilage de conjugaison mince et régulier, travées directrices régulièrement parallèles, ostéoblastes turgescents; le tissu fibreux est raréfié. Dans quelques cas seulement, une persistance des lésions est manifeste en un point où la ligne d'ossification marque une dépression du fait de l'épaisseur plus grande du cartilage de conjugaison; là, les travées directrices restent encore irrégulières.

Discussion. — Quelle peut être la raison de l'activité antirachitique des composés de structure ? La parenté chimique entre la glucosamine ou la fraction galactosique du lactose et divers constituants glucidiques du cartilage et de l'os permettrait de supposer que ces composés agissent comme matériaux tissulaires. Ce ne semble pas être le cas pour d'autres composés doués cependant du même pouvoir ostéogène, notamment pour le L-xylose, glucide de synthèse n'appartenant pas à la série naturelle des oses, ou pour le mannitol dont le mauvais usage métabolique est notoire. L'activité des composés de structure serait-elle en rapport avec les difficultés de leur utilisation ?

(1) Avec la collaboration technique de Mme Monique Allez.
(2) P. Fournier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3744.
(3) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1852.
(4) Y. Dupuis et P. Fournier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2246.
(5) P. Fournier, Y. Dupuis et J. Bescol-Liversac, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2836.
(6) P. Fournier et H. Susbielle, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 123.
(7) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S.*)
16, *rue de l'Estrapade, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Incorporation de thymidine tritiée dans l'acide désoxyribonucléique des glandes séricigènes chez le Ver à soie.* Note (*) de M. **Jacques Daillie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les résultats exposés dans cette Note ont été obtenus au cours d'expériences de caractère préliminaire. Celles-ci étaient destinées à déterminer les conditions d'incorporation de la thymidine tritiée dans l'acide désoxyribonucléique (ADN) des glandes séricigènes du Ver à soie et à préciser les méthodes utilisables en vue d'un travail ultérieur. La thymidine est, en effet, considérée comme un excellent précurseur de l'ADN ([1]), ([2]). Le commerce fournit aujourd'hui ce produit, marqué par le tritium, avec une activité spécifique élevée favorable à des études d'incorporation au moyen, non seulement de la méthode autoradiographique, mais aussi des techniques de l'analyse biochimique.

Des Chenilles de *Bombyx mori*, au 4e jour du dernier âge, reçoivent, par injection dans l'hémocœle, 3 μc de thymidine tritiée (900 mc/mM; New England Nuclear Corp.). Elles sont disséquées 15 mn, 1 h, 4 h ou 5 jours, après l'injection. Des deux glandes séricigènes prélevées sur chaque animal, l'une est fixée en vue d'une étude autoradiographique ([3]), l'autre est broyée dans l'alcool glacé. Après délipidation et extraction de l'acido-soluble, le broyat est traité par la potasse 0,5 N pendant 18 h à 37° C. L'ADN est précipité, en même temps que des protéines, à pH 1, à 0° C. Le culot de centrifugation est extrait ensuite par HCl N à 80° C. Après hydrolyse formique de cet extrait, la thymine est enfin isolée et purifiée par électrophorèse et chromatographie sur papier ([4]). L'activité spécifique de la thymine est déterminée avec un compteur sans fenêtre, à circulation. Des contrôles ont été effectués sur quelques échantillons, avec un spectromètre à scintillation (Packard).

Tableau.

Temps écoulé après l'injection.	Activité spécifique relative exprimée en % de l'activité maximale mesurée.	Moyenne.
15 mn	13 95	54
1 h	100 100	100
4 h	48 46	47
5 jours	3 32 32 16	21

Des dosages de thymine, par dilution de thymine-2^{14}C, ont été effectués, sur des glandes séricigènes provenant de Chenilles témoins, au moment de l'injection et cinq jours plus tard; ils montrent que la quantité de thymine liée à l'ADN passe, durant ce temps, de 10 à 25 μg environ dans une glande séricigène. Cette synthèse semble faible lorsqu'on la compare à la croissance pondérale : selon Fraisse ([5]), le poids frais de la glande quadruple au cours de la même période.

L'activité spécifique de la thymine isolée à différents moments après l'injection de thymidine tritiée est rapportée dans le tableau ci-dessus (chaque essai a été exécuté au moins deux fois) :

Deux faits ressortent clairement de ces chiffres :

1° L'incorporation de la thymidine dans l'ADN est très rapide puisque la radioactivité maximale apparaît 1 h après l'injection;

2° 3 h plus tard, l'activité spécifique de la thymine isolée a diminué de moitié.

Bien que l'analyse autoradiographique du même matériel apporte des résultats concordants ([3]), les mesures effectuées ne sont pas suffisamment nombreuses pour qu'une conclusion quelconque n'apparaisse hâtive. Toutefois, plusieurs remarques s'imposent :

L'incorporation rapide de la thymidine n'est pas un fait exceptionnel : les indications fournies, sur d'autres matériels expérimentaux, par la méthode autoradiographique, vont dans le même sens. La diminution de l'activité spécifique qui apparaît 4 h après l'injection est, en revanche, plus remarquable. En effet, une dilution de moitié de la radioactivité ne peut apparemment pas s'expliquer par une synthèse correspondante de thymine non marquée pendant cette courte période. Au contraire, la décroissance des activités moyennes entre 4 h et 5 jours après l'incorporation est compatible avec l'hypothèse d'une dilution résultant de cette synthèse.

Si ces premiers résultats étaient vérifiés, deux hypothèses pourraient être formulées et soumises à l'expérimentation :

1° Ou bien l'incorporation de la thymidine correspond en totalité à une synthèse vraie d'ADN. Dans ce cas, il faudrait admettre qu'une partie seulement de l'acide nucléique synthétisé est stable; l'autre au contraire, est soumise à un renouvellement rapide;

2° Ou bien l'incorporation de la thymidine ne représente pas nécessairement en totalité une synthèse d'ADN. Dans cette éventualité, on pourrait considérer que le marquage instable correspond à une réaction d'échange (réversible) entre la thymidine de l'ADN et la thymidine tritiée injectée.

(*) Séance du 25 avril 1960.

([1]) M. Friedkin, D. Tilson et D. W. Roberts, *J. Biol. Chem.*, 220, 1956, p. 627.

([2]) M. Friedkin et H. Wood, *J. Biol. Chem.*, 220, 1956, p. 639.

([3]) V. Nigon, J. Nonnenmacher et J. M. Legay, 1960 (sous presse).

([4]) J. Daillie, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, (sous presse).

([5]) R. Fraisse, *Thèse*, Lyon, 1958.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences de Lyon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Métabolisme périphérique de la thyroxine chez le Rat en hypervitaminose A.* Note (*) de M. **Houchang Farmand**, présentée par M. Robert Courrier.

La vitamine A administrée en excès abaisse le métabolisme basal (1), (2), (3). Nous avons personnellement vérifié et confirmé ce résultat. Elle abaisse aussi l'iode protidique plasmatique (4). Ce phénomène peut s'expliquer par une hypoactivité thyroïdienne (5); ou bien encore par une accélération du métabolisme périphérique de la thyroxine.

Nous avons essayé de vérifier la deuxième hypothèse, en suivant le métabolisme périphérique de la thyroxine marquée chez l'animal soumis à un excès de vitamine A.

Les animaux utilisés sont des rats albinos, mâles, adultes, de souche Wistar, provenant d'un élevage de « Commentry ». Le régime est constitué de biscuits Causse très pauvres en iode (0,2-0,3 mg/kg). La température de l'animalerie est maintenue entre 22-23°. La quantité de la vitamine A administrée est de 20 000 U.I. par jour par voie orale pendant sept semaines (Amunine gouttes de Byla). La thyroxine marquée est de provenance Oak-Ridge avec une activité spécifique de 35 μc/μg; ce qui permet l'injection de doses traceuses de 0,2 μg de thyroxine. La quantité de thyroxine quotidiennement sécrétée chez le Rat est de 0,5 à 1 μg (6).

Les mesures du métabolisme sont faites à l'aide de l'appareil de Bargeton. Les animaux sont sacrifiés à des temps variables après l'injection de thyroxine marquée et la radioactivité des organes, sérum et excreta est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation.

a. Dans deux séries d'expériences, 16 animaux ont été utilisés, et le tableau I montre que la consommation en oxygène des animaux traités à la vitamine A est inférieure à celle des témoins.

TABLEAU I.

Consommation en O_2.

	O_2 en ml/kg/h avant le traitement.	Poids avant le traitement.	O_2 en ml/kg/h après le traitement.	Abaissement moyen de O_2 en ml/kg/h (%).	Poids après le traitement.
Hypervitaminés........	1 175 ± 85	250 ± 23	1 030 ± 43	12,8 ± 1,6	270 ± 37
Témoins..............	1 135 ± 52	260 ± 29	1 115 ± 27	1,6 ± 1	295 ± 38

b. La radioactivité plasmatique baisse plus rapidement chez les hypervitaminés que chez les témoins ainsi qu'en témoignent les courbes (*fig.* 1). Après injection de thyroxine marquée par voie intrapéritonéale, elle est, à la 5e heure, de 25 % plus faible chez les hypervitaminés que chez les témoins. 10 h après, elle est de 30 à 50 % plus faible; elle est égale à la moitié de

celle des témoins à la 24e heure; par la suite, elle cesse de décroître du fait de la sécrétion de thyroxine endogène par la thyroïde des animaux, qui a fixé l'iodure provenant de la déshalogénation de la thyroxine injectée ([7]).

c. Les éliminations urinaire et fécale de la thyroxine sont plus rapides chez les hypervitaminés que chez les témoins (*fig*. 2 pour les urines et 3 pour les féces).

La radioactivité urinaire, 10 à 24 h après injection de thyroxine, est deux fois plus élevée chez les hypervitaminés que chez les témoins.

Nous pensons que la radioactivité urinaire est donnée par l'iodure (provenant de la déshalogénation de la thyroxine) car la radioactivité thyroïdienne et la radioactivité urinaire croissent parallèlement ([8]).

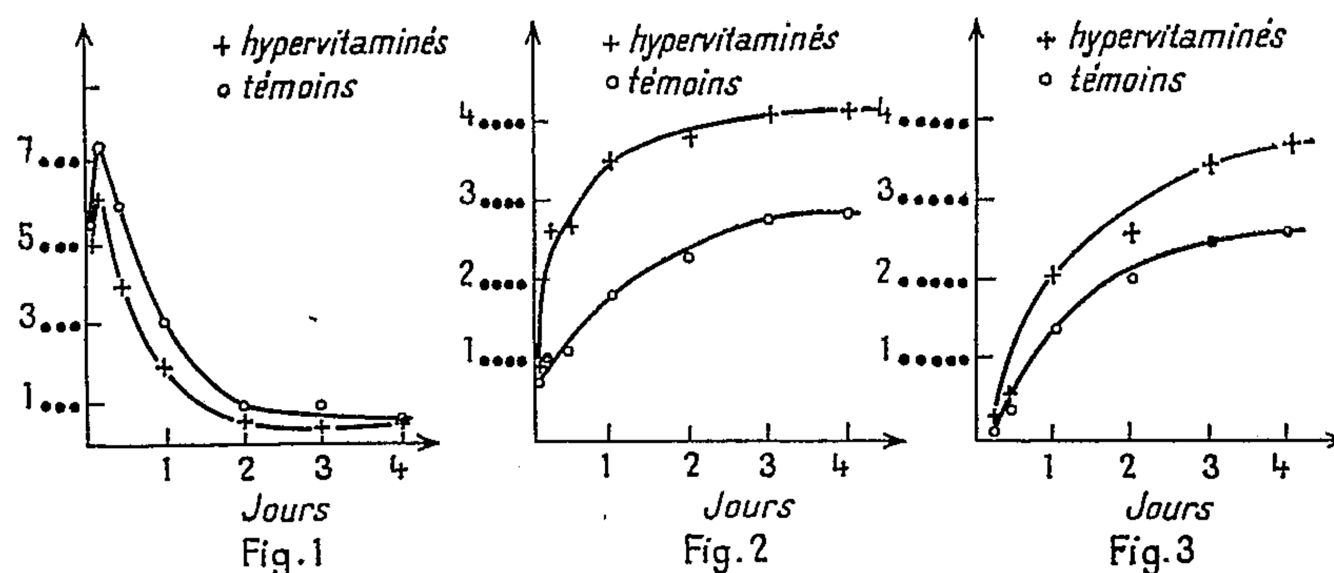


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

L'élimination fécale de la thyroxine, 24 ou 48 h après l'injection, est de 50 % plus élevée chez les hypervitaminés.

Ces différences s'estompent par la suite, d'une part, parce que la radioactivité résiduelle des animaux décroît plus vite chez les hypervitaminés que chez les témoins, d'autre part, parce que la thyroïde des animaux sécrète une thyroxine endogène à partir de l'iodure de la déshalogénation; ainsi est-il rationnel d'exprimer la radioactivité urinaire et fécale non plus en pour-cent de la dose injectée par millilitre d'urine ou par gramme de féces, mais en radioactivité d'un nombre équivalent de millilitres de sérum de l'animal pendant la durée de temps à laquelle correspond l'élimination. La radioactivité de 1 ml d'urine correspond à 13,2 ml de sérum chez les hypervitaminés et à 5 ml de sérum chez les témoins.

La radioactivité de 1 g de féces correspond à celle de 76 ml de sérum chez les hypervitaminés et de 36,4 ml de sérum chez les témoins.

d. Les mesures de radioactivité des organes sont en accord avec celle du plasma et des excreta. Elle indique une diffusion plus rapide dans les organes des hypervitaminés que dans ceux des témoins.

La radioactivité des organes n'est pas en rapport avec la concentration de la thyroxine stable, mais dépend uniquement des vitesses de pénétration de la thyroxine et de son métabolisme intra-cellulaire.

Nous exprimons donc la radioactivité d'un organe en la rapportant à celle d'un même poids de sérum.

Ce rapport de g organe/ml sérum est constant pendant toute la durée de l'expérience. Il reste le même lorsque la thyroxine injectée est remplacée par la thyroxine endogène sécrétée par la thyroïde. Il est de 1,25 ± 0,21 pour les hypervitaminés et de 0,87 ± 0,09 pour les témoins dans le foie et de 1,29 ± 0,29 pour les hypervitaminés et 0,85 ± 0,12 pour les témoins dans le rein (tableau II).

Les différences entre les moyennes obtenues pour les organes sont très significatives statistiquement; au meilleur seuil de $p = 0{,}01$ ($t = 4{,}4$ pour le foie et 3,7 pour le rein).

Les mesures de l'élimination fécale et urinaire paraissant montrer que la thyroxine est déshalogénée dans les organes des hypervitaminés deux fois plus vite, le rapport organe/sérum augmenté indique que la pénétration dans les organes est accélérée plus encore que le métabolisme intra-cellulaire.

TABLEAU II.

Métabolisme périphérique de la T_4 marquée.

	g foie/ml sérum.	g rein/ml sérum.	ml urine/ml sérum.	g fèces/ml sérum.
Hypervitaminés	1,25 ± 0,21	1,29 ± 0,29	13,2	76
Témoins	0,87 ± 0,09	0,85 ± 0,12	5	36,4

On pourrait donc expliquer l'ensemble des phénomènes constatés par une accélération de la diffusion de la thyroxine vers les organes, telle qu'elle se réaliserait par une diminution du taux de la protéine-thyroxine-porteuse (T.B.P.) (9).

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) A. CHEVALLIER et H. BAERT, *C. R. Soc. Biol.*, 116, 1934, p. 1037-1039.

(2) M. DE VISSCHER, *La régulation hormonale du métabolisme et la vitamine A*, Paris, Masson et Cie, 1946.

(3) D. P. SADHU et S. BRODY, *Amer. J. Physiol.*, 149, 1947, p. 400.

(4) T. S. DANOWSKI, P. WIRTH, M. H. BLACK, E. BARTON et R. M. BASTIANI, *J. Clin. Endocrinology*, 15, octobre 1955, p. 1262-1269.

(5) D. P. SADHU et B. L. TRUSCOTT, *Endocrinology*, 43, août 1948, p. 120.

(6) E. TRIANTAPHYLLIDIS, *Arch. Sc. physiol.*, 12, n° 3, 1958.

(7) E. TRIANTAPHYLLIDIS, G. AMBROSINO, M. TUBIANA et R. CUKIER, *Ann. Endocr.*, 16, n° 4, 1955, p. 733.

(8) E. TRIANTAPHYLLIDIS, G. AMBROSINO, M. TUBIANA et R. CUKIER, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 726.

(9) J. ROBBINS, J. E. RALL et M. L. PETERMANN, *J. Clin. Investig.*, 36, 1957, p. 1333.

(Laboratoire de Physiologie générale de la Sorbonne et Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine.)

RADIOBIOLOGIE. — *Action directe des rayons ultraviolets sur la croissance* in vitro *des fibres nerveuses de moelles irradiées d'embryons de Poulet.* Note de MM. **Raoul Michel May** et **Jean-Pierre Denèfle**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

De très nombreuses recherches ([1]) ayant trait à l'action directe de diverses longueurs d'ondes ultraviolettes ont été faites sur des cellules variées, mais non pas sur des neuroblastes et leurs fibres. Nous avons analysé qualitativement et quantitativement les effets directs des rayons ultraviolets sur la croissance des fibres nerveuses de moelles épinières radiotraitées d'embryons de Poulet de 7 jours. La moelle thoracique et lombosacrée est séparée longitudinalement en deux moitiés au niveau du canal central. Chaque moitié est découpée en trois ou quatre fragments qui sont placés dans un petit cristallisoir stérile recouvert par une membrane

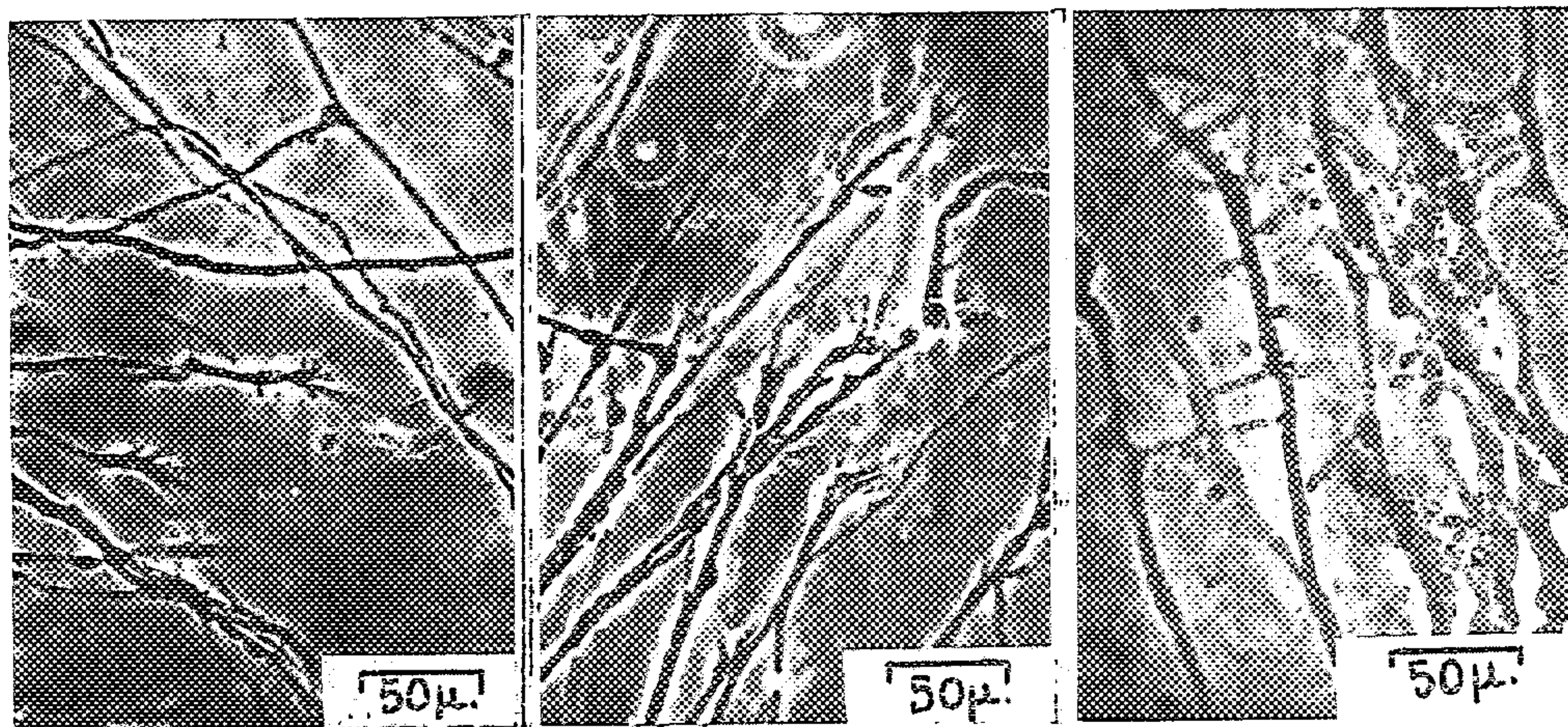


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Aspect au contraste de phase des fibres témoins non irradiées, après 24 h de culture. A remarquer les pinceaux apicaux.

Fig. 2. — Culture semblable de fibres irradiées 60 mn à 7 cm avec 3 003 Å. Les pinceaux terminaux prédominent et sont plus étalés.

Fig. 3. — Culture semblable de fibres irradiées 150 mn à 7 cm avec 3 003 Å; à remarquer les hernies axoplasmiques le long des fibres.

de cellophane et contenant 5 ml de liquide de Ringer. L'un des deux lots identiques des fragments de la moelle d'un même embryon est irradié, l'autre sert de témoin. Les deux cristallisoirs sont soumis aux mêmes conditions expérimentales y compris l'irradiation, mais on utilise comme écran contre les radiations ultraviolettes une feuille d'étain qu'on place sur la membrane de cellophane du cristallisoir contenant les fragments témoins.

On expose les deux cristallisoirs 7 cm au-dessous d'une lampe émettant 3 003 Å. Après des temps variables d'exposition (15, 30, 60, 90, 100, 120, 140 et 150 mn) les fragments sont découpés en petits cubes de 1 mm de côté et mis en culture selon la technique de May et Thillard ([2]). Les cultures sont mises au contact d'huile de paraffine dans des chambres de de Fonbrune. Après 24 h de développement à 38° elles sont photographiées ou cinématographiées en contraste de phase.

Nous avons constaté que la bande de 3 003 Å stimule la croissance des fibres nerveuses lorsqu'elles y sont exposées de 15 à 90 mn. Les terminaisons des fibres sont typiques et plus nombreuses que dans les explants témoins (*fig.* 1 et 2). Mais lorsqu'elles y sont exposées entre 90 et 150 mn on note un ralentissement de la croissance des réseaux et un début de dégénérescence dans les cultures de 24 h. Au bout de 150 mn, les réseaux s'altèrent (*fig.* 3).

Du point de vue quantitatif, nous avons comparé systématiquement les pourcentages des taux de croissance en fonction de temps d'exposition inférieurs et supérieurs à 90 mn. Les estimations ont porté sur 1 114 cultures : 569 cultures témoins et 545 cultures irradiées (tableau I).

TABLEAU I.

Taux de croissance : Pourcentage des cultures.		Temps d'irradiation (mn) à 3 003 Å.								
		15.	30.	60.	90.	100.	120.	130.	140.	150.
Nulle	Témoins	0	0	0	14	6	17	0	0	6
	Irradiés	0	2	9	27	5	42	11	68	42
Minimale	Témoins	17	0	0	17	16	11	0	7	9
	Irradiés	0	2	12	7	39	14	46	0	32
Moyenne	Témoins	25	0	18	28	24	21	30	25	34
	Irradiés	42	34	16	9	32	12	41	20	21
Optimale	Témoins	58	0	63	41	54	51	20	68	51
	Irradiés	58	62	82	57	24	52	2	12	5

Les pourcentages des taux de croissance optimale des cultures de moelles irradiées avec 3 003 Å de 15 à 90 mn sont supérieurs à ceux des cultures témoins. Les durées d'exposition supérieures provoquent une action inverse, c'est-à-dire un ralentissement ou une dégénérescence des fibres provenant de moelles radiotraitées. Cette différence d'action peut se résumer dans le tableau II :

TABLEAU II.

Moyenne des pourcentages de croissance optimale des fibres.	Temps d'exposition (mn). 15 → 90.	90 → 150.
Témoins	45	49
Irradiées	60	19
Irradiés/Témoins	+1,33	−0,38

Conclusions. — La bande de 3 003 Å a une action nette sur les phénomènes photosensibles dans la croissance des fibres nerveuses cultivées *in vitro* :

1. Stimulation quantitative et qualitative de leur croissance lorsqu'elles sont irradiées jusqu'à 90 mn, 7 cm au-dessous de la lampe.

2. Inhibition de leur croissance au-delà de 90 mn dans les mêmes conditions.

Il semble donc que l'exposition pendant 90 mn dans ces conditions soit chronologiquement un seuil liminaire entre leur stimulation et leur dégénérescence.

(1) C. Levaditi et S. Mutermilch, *C. R. Soc. Biol.* (1re note), 74, 1913, p. 1180-1182; S. Kiaer, *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925, p. 1389-1390; W. Moppett, *Lancet*, 210, 1926, p. 907-908; T. Kemp et J. Juul, *Strahlentherapie*, 48, 1933, p. 457-499; A. H. Roffo, *Buenos-Aires Inst. med. exper. estud. Trat. Cancer*, Bol. 10, 1933, p. 209-240.

(2) R. M. May, et M. J. Thillard *Arch. Biol.*, 65, no 3, 1954, p. 339-362.

(*Laboratoire de Biologie animale, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

HISTOCHIMIE. — *Signification histochimique des inclusions décelables, dans la cellule de Purkinje du cervelet chez le Chat adulte, par la réaction à l'acide periodique-Schiff*. Note de M. **Lévi Chouinard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Démonstration de la nature glycoprotidique des inclusions APS-positives décrites dans la cellule de Purkinje du cervelet.

L'existence, dans le cytoplasme de la cellule de Purkinje du cervelet des Mammifères, d'inclusions décelables par la méthode à l'acide periodique-Schiff (APS) a été signalée par Dixon et Herbertson ([1]), Sulkin et Kuntz ([2]), Mosinger ([3]), Seite ([4]), Talanti et Kivalo ([5]). Sulkin ([6]) admet que, chez le Chien, ces inclusions sont probablement de nature glycoprotidique; les réactions histochimiques des protides n'ont toutefois pas été mises en œuvre par cet auteur. Il doit donc paraître opportun de rapporter à ce sujet les constatations d'ordre histochimique faites à l'occasion de recherches sur la cellule de Purkinje du cervelet chez le Chat adulte.

L'étude a porté sur la zone vermienne du lobe antérieur de six chats mâles âgés de 1 à 2 ans environ. Les pièces ont été fixées par perfusion au liquide de Helly, suivie de 12 h d'immersion dans ce fixateur et de 12 h de postchromisation dans une solution de bichromate de potassium à 5 %. Les inclusions ont été faites à la paraffine et les pièces ont été débitées en coupes sériées à 5 μ. Les réactions histochimiques indiquées dans le tableau ont été pratiquées sur des coupes voisines les unes des autres.

Dans le territoire étudié, les inclusions en question se présentent sous forme de granules homogènes et nombreux, de tailles variables; les plus petits, à peine visibles, sont répartis de façon homogène dans le péricaryone; les plus volumineux sont souvent groupés en grappes au pôle dendritique des cellules. La migration dans les dendrites semble être précédée d'une fragmentation des grappes, car, à ce niveau, les inclusions sont soit isolées, soit groupées en petits amas ou en grains de chapelet. Dans les conditions techniques décrites ci-dessus, seules les inclusions qui viennent d'être mentionnées sont mises en évidence de façon élective par la méthode à l'APS; les cytoplasmes prennent une teinte de fond très pâle et l'on ne retrouve pas les volumineuses inclusions d'origine nucléaire décrites par Seite ([4]).

Les caractères histochimiques des inclusions sont réunis dans le tableau I.

La technique à l'APS confère aux inclusions une teinte rouge foncée qui persiste après extraction à la pyridine, disparaît après acétylation et réapparaît après saponification; la nature glucidique du produit responsable de la réaction positive à l'APS semble donc probable. L'absence de métachromasie et d'affinité pour le bleu alcian ou le carmin de Best

montre que ce glucide n'est ni un mucopolysaccharide acide, ni du glycogène; il pourrait donc s'agir soit d'un mucopolysaccharide neutre, soit d'une glycoprotéine.

TABLEAU I.

Caractères histochimiques des inclusions APS-positives de la cellule de Purkinje du cervelet chez le Chat adulte.

Acide periodique-Schiff (APS) (7)	+++
APS après acétylation (8)	o
» extraction par pyridine	+++
» saponification (8)	+++
Bleu de toluidine (9)	o
Carmin de Best	o
Bleu alcian (10)	o
Réaction à l'alloxane-Schiff (11)	+++
Tétrazoréaction de Danielli (12)	++
Réaction de Landing et Hall (13)	+
» au ferricyanure-ferrique (14)	+
» au DDD (15)	++
» au néotétrazolium (16)	+++
Bleu de toluidine après sulfonation (17)	+++
Fuchsine-paraldéhyde après oxydation periodique (18)	++
» » » sulfonation (18)	++
Noir Soudan B	+++
Noir Soudan B après extraction par pyridine	+++
Rouge à huile 4 B (19)	o
Soudan IV et bleu BZL (9)	o

La méthode à l'alloxane-Schiff fait apparaître les inclusions en rouge clair, ce qui démontre leur richesse en acides α-aminés. La tétrazoréaction leur confère une teinte violacée; on peut donc conclure à leur richesse en aminoacides aromatiques; la teinte violacée plus pâle après mise en œuvre de la réaction de Landing et Hall permet d'affirmer la présence d'une quantité notable d'histidine. La recherche des protides sulfhydrilés totaux dans ces inclusions donne aussi des résultats positifs. Des trois méthodes utilisées, celle au DDD et celle au néotétrazolium nous ont donné les préparations les plus contrastées.

Les inclusions APS-positives que nous venons de décrire et qui se caractérisent par leur richesse en un composé glucidique différent des mucopolysaccharides acides, ainsi que par leur forte teneur en aminoacides aromatiques et sulfhydrilés sont donc vraisemblablement de nature glycoprotidique. Aussi n'est-il pas surprenant que nous ayons aussi pu les colorer par les méthodes mises au point pour la détection des glycoprotides (17), (18).

L'hypothèse de l'existence d'une composante lipidique au niveau des inclusions ne paraît pas à retenir. En effet, elles ne se colorent par aucun des colorants des lipides excepté le noir Soudan B et leur affinité pour ce dernier colorant persiste même après extraction par la pyridine prolongée

pendant 72 h à 37° C. On sait, par ailleurs, que des structures dépourvues de lipides peuvent, dans certaines conditions, prendre le noir Soudan B [20], [21].

(1) *J. Path. Bact.*, 62, 1950, p. 335.
(2) *J. Gerontol.*, 7, 1952, p. 533.
(3) *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1588.
(4) *Arch. Anat. microsc. Morph. exp.*, 45, 1956, p. 261.
(5) *Ann. Med. Exper. Fenn.*, 36, 1958, p. 375.
(6) *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1, 1955, p. 459.
(7) J. A. F. Mc Manus, *Nature* (London), 158, 1946, p. 202.
(8) M. Gabe et M. Martoja-Pierson, *Annales d'Histochimie*, 1, 1956, p. 181.
(9) L. Lison, *Histochimie et Cytochimie animales*, Gauthier-Villars, Paris, 1953.
(10) R. W. Mowry, *J. Histochem. Cytochem.* 4, 1956, p. 409.
(11) A. Yasuma et T. Ichikawa, *J. Lab. Clin. Med.*, 41, 1953, p. 296.
(12) A. G. Pearse, *Histochemistry, Theoretical and Applied. Little*, Brown et Co., Boston, 1953.
(13) B. H. Landing et H. E. Hall, *Stain Technol.*, 31, 1956, p. 197.
(14) G. W. M. Adams. *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 23.
(15) R. J. Barrnett et A. M. Seligman, *Science* (New York), 116, 1952, p. 323.
(16) G. Gomori, *Q. J. Micr. Sc.*, 97, 1956, p. 1.
(17) H. Kramer et G. M. Windrum, *J. Histochem. Cytochem.*, 2, 1954, p. 196.
(18) H. R. Scott et B. P. Clayton, *J. Histochem. Cytochem.*, 1, 1953, p. 336.
(19) R. D. Lillie, *Histopathological Technic and Practical Histochemistry*, Blakiston, New York, 1954.
(20) B. Fredericsson, T. C. Laurent et B. Lünning, *Stain Technol.*, 33, 1958, p. 155.
(21) M. C. Berenbaum, *Q. J. Micr. Sc.*, 99, 1958, p. 231.

(*Département d'Anatomie, Faculté de Médecine Université Laval, Québec;*
Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et propriétés oxydo-phosphorylantes de sarcosomes d'utérus de porc.* Note de M[lle] **Danièle Gautheron**, MM. **Yves Gaudemer** et **François Zajdela**, présentée par M. Robert Courrier.

Pour la première fois nous avons isolé des sarcosomes de muscle utérin de porc non gravide. La méthode d'isolement par centrifugation différentielle du tissu broyé est décrite; l'intégrité et la pureté des préparations sont contrôlées à la fois par examen au microscope à contraste de phase et par des mesures de respiration et de phosphorylation en présence de différents substrats.

Il nous a paru intéressant d'étudier les phosphorylations oxydatives dans le muscle utérin, ce qui nous a conduits à isoler pour la première fois les systèmes responsables de ces phosphorylations, les sarcosomes ou mitochondries.

1. *Méthode d'isolement.* — Dès l'abattage des animaux, les utérus sont prélevés, débarrassés de tous tissus annexes (ovaire, vagin, muqueuse), coupés en fragments grossiers et mis en suspension dans une solution de saccharose 0,25 M contenant K_2HPO_4 0,01 M [1], de pH 7,2, à 0°, à raison de 100 g de tissu frais pour 250 ml de milieu. Cette suspension est immédiatement passée dans un broyeur Charco refroidi; deux passages successifs sont nécessaires pour obtenir une pulpe homogène. On ajuste le pH du mélange à 7,2 par addition de KOH 20 %. Ces opérations ont lieu à l'abattoir de la Villette même.

L'homogénat est transporté dans de la glace jusqu'au laboratoire où il est aussitôt passé dans un broyeur mélangeur pendant 25 s à vitesse maximale, à 4°. Le pH final est ajusté à 7,2 avec KOH 20 %. Une centrifugation à 1 800 g pendant 13 mn à 0° élimine les débris cellulaires, fibres conjonctives, noyaux, etc. On jette le culot et une couche de débris surnageante; le liquide surnageant est filtré sur gaze hydrophile, puis centrifugé à 11 000 g (ultracentrifugeuse Spinco préparatrice, 0°, 25 mn) pour sédimenter les sarcosomes. On jette le liquide surnageant et l'on récolte les culots avec une palette de verre, en présence de saccharose 0,25 M contenant de l'adénosine triphosphate (sel disodique), $1,53.10^{-3}$ M tamponné à pH 7,2 par du phosphate de potassium 0,008 M à 0° (200 mg de culot frais par millilitre de solution). On homogénéise très délicatement dans un appareil de Potter Elvehjem maintenu à 0°, avec un piston de « téflon ». La suspension homogène obtenue est versée avec précaution sur une couche de saccharose 0,8 M contenue dans un tube de centrifugeuse refroidi à 0°, et l'on sédimente en centrifugation horizontale à 600 g pendant 6 mn à 0°. Les débris plus lourds contaminant les mitochondries passent dans la couche de saccharose 0,8 M. Les sarcosomes restent dans la couche de saccharose 0,25 M et sont pipettés. On ajuste le volume final de la suspension purifiée avec la solution utilisée précédemment pour recueillir les

culots de sarcosomes, de manière à avoir 15 à 30 mg de protéines sarcosomiques par millilitre de suspension. Cette suspension est utilisée immédiatement pour les mesures de Q_{O_2} et de rapport P/O. Trois heures maximum s'écoulent entre la mort de l'animal et le début des mesures. On obtient environ 65 mg de protéines dues aux sarcosomes, à partir de 100 g de muscle utérin.

Les protéines sont dosées par la méthode du Biuret [2].

2. *Mesure des phosphorylations oxydatives.* — Les mesures de consommation d'oxygène sont faites par la méthode directe de Warburg, à 30°, en présence de O_2 pur et de KOH 20 % pour fixer le CO_2. On ajoute 1 ml de suspension de sarcosomes dans la cavité réactionnelle contenant du milieu décrit par Kielley [3]. Au temps 0 des mesures, on ajoute par l'ampoule latérale 0,2 ml d'une solution d'hexokinase dans du glucose 0,1 M. Le volume final du milieu réactionnel est 2,1 ml et la composition du mélange final est : L-histidine 0,038 M, $MgCl_2$ 0,0038 M, phosphate K 0,0131 M, adénosine 5'-monophosphate $7{,}7.10^{-4}$ M, cytochrome *c* oxydé 1.10^{-5} M, KCl 0,029 M, adénosine triphosphate sel disodique $7{,}3.10^{-4}$ M, saccharose 0,119 M ou 0,057 M (selon qu'on applique ou non un traitement hypotonique aux sarcosomes), hexokinase 150 à 200 unités Berger [4]. Pour chaque essai on opère avec deux cellules réactionnelles rigoureusement identiques. Au temps 0 des mesures, on arrête la réaction dans l'une des cellules par addition d'acide trichloracétique 50% (concentration finale, 10%) pour doser le phosphate minéral. A la fin des mesures qui durent 10 mn, on arrête la réaction dans la deuxième cellule pour y doser le phosphate minéral. Un essai contrôle contenant tous les réactifs est additionné de sarcosomes détruits par la chaleur. Les liquides réactionnels additionnés d'acide trichloracétique sont centrifugés à 0°, et l'on dose le phosphate minéral dans les liquides surnageants, par la méthode de Fiske et Subbarow [5].

Le rapport P/O est égal au nombre de microatomes de P minéral consommés par nombre de microatomes d'oxygène consommés.

Le Q_{O_2} est exprimé en microlitres O_2 consommés par milligramme de protéines et par heure.

3. *Résultats expérimentaux.* — Le tableau ci-joint résume les résultats obtenus avec des sarcosomes ayant subi ou non un traitement hypotonique.

De plus, les sarcosomes oxydent rapidement le diphosphopyridine nucléotide réduit en donnant un rapport P/O de 0,6 environ.

4. Les résultats exposés permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Les sarcosomes obtenus ont des activités oxydo-phosphorylantes régulières. L'inhibition provoquée par le 2.4-dinitrophénol et les résultats obtenus en présence de diphosphopyridine nucléotide réduit montrent que les phosphorylations observées sont liées à la chaîne respiratoire.

2° Le muscle utérin contient environ sept fois moins de sarcosomes que le muscle cardiaque. De plus, des essais comparatifs ont montré que

les sarcosomes de muscle utérin oxydent trois fois moins vite les différents substrats étudiés que les sarcosomes de muscle cardiaque.

3° Les rapports P/O observés sont dans l'ensemble plus faibles que ceux obtenus par de nombreux auteurs avec des mitochondries de foie ou de cœur.

Substrat.	TH (**).	Modifications.	Milligrammes protéines par essai.	Nombre préparations.	Q_{O_2} (*).	P/O (*).
Glutamate	0	DPN	18,6 ± 6	12	36,5 ± 1,9	1,36 ± 0,04
	0	-	21,1 ± 6,8	6	22 ± 1,75	1,1 ± 0,13
	0	DPN, KF	21,2	1	22	0,8
	+	DPN	21,7 ± 3,6	5	31,8 ± 1,8	2,01 ± 0,14
	+	Sarcosomes lavés	19,6	1	36,6	1,89
	+	DPN, DNP	27,6	1	37,5	0,35
Succinate	0	DPN	21,3	3	35,5 ± 1	0,82 ± 0,1
	0	DPN, KF	21,2	1	21,9	0,72
	0	-	22,8 ± 1,4	3	36,6 ± 1,5	0,44 ± 0,2
	+	-	15	2	25,4 ± 0,0	0,47
α-cétoglutarate	0	DPN	18	2	25,2 ± 0,2	0,98 ± 0,03
	+	DPN	15	1	32,8	2,3
β-hydroxybutyrate	+	DPN	15	2	23,5 ± 1	2,22
Cis-aconitate	0	DPN	14,6	1	30	0,4

Atmosphère O_2 pur; pH 7,1; 30°. DPN, diphosphopyridine nucléotide oxydé $1,14.10^{-2}$ M; KF, 0,04 M; DNP, 2.4-dinitrophénol 10^{-4} M; L-glutamate, $3,26.10^{-2}$ M; succinate, $3,05.10^{-2}$ M; α-cétoglutarate, $1,4.10^{-2}$ M; cis-aconitate, $3,8.10^{-3}$ M; β-hydroxybutyrate, $1,5.10^{-2}$ M.

(*) ±, erreur standard sur la moyenne.

(**) TH, traitement hypotonique. Au moment de la récolte les culots récoltés sont homogénéisés à 0° en présence d'une solution hypotonique d'adénosine triphosphate $1,53.10^{-3}$ M tamponnée à pH 7,2 par du phosphate de potassium 0,008 M, on les dilue ensuite normalement avec du saccharose 0,25 M contenant de l'ATP disodique $1,53.10^{-3}$ M.

4° L'application d'un traitement hypotonique permet d'améliorer les rapports P/O obtenus, sauf dans le cas du succinate. L'addition de fluorure dans le milieu inhibe les phosphorylations oxydatives. L'addition de diphosphopyridine nucléotide oxydé dans le milieu d'incubation est indispensable pour obtenir de bons rapports P/O.

(1) F. L. Crane, J. F. Glenn et D. E. Green, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 476.
(2) A. G. Gornall, C. J. Bardawill et N. M. David, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 751.
(3) Ruth Kielley, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 574.
(4) L. Berger, M. W. Stein, S. P. Colowick et C. F. Cori, *J. Gen. Physiol.*, 29, 1946, p. 379.
(5) C. H. Fiske et Y. Subbarow, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 375.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris.*)

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Sur la dynamique du complexe uronique dans les sols hydromorphes mésotrophiques.* Note de M. **Roger Schaefer**, présentée par M. Raoul Combes.

Le taux des acides uroniques formés dans les sols hydromorphes étudiés est lié à leur degré d'aération. Lors de l'incubation d'échantillons de sol au laboratoire, les composés à acide galacturonique, libérés par les végétaux supérieurs, sont métabolisés, puis intervient une synthèse microbienne d'uronides à acide glucuronique. On ne trouve pas d'acides uroniques monomères.

Les composés uroniques jouent un rôle considérable dans certains sols, à la fois comme agents de structure et comme métabolites. Les acides monomères issus du catabolisme des polysaccharides végétaux et microbiens à fraction uronique sont repris en partie dans un cycle de synthèses, ils ne s'accumulent pas.

La mise en évidence des acides uroniques par la méthode de décarboxylation ne convient pas pour les sols ([1]); la technique d'extraction doit être adaptée à chaque type de sol. Nous avons tenté, dans le cadre d'une étude physicochimique et microbiologique des sols hydromorphes mésotrophiques, de mettre en parallèle, au laboratoire, la cellulolyse et la formation de composés uroniques dans l'horizon supérieur des sols extrêmes d'une catena allant d'un « anmoor à gley » selon Mückenhausen ([2]) (végétation de *Molinietum humide*) à un sol brun à gley profond (végétation de *Mesobrometum*).

Après avoir ensemencé avec une suspension de terre un milieu liquide minéral de Pringsheim, dans lequel est immergé en partie du papier-filtre, la formation de composés uroniques a été mise en évidence qualitativement, après incubation aérobie ou anaérobie, par différentes méthodes : acétate basique de plomb, 1.3-naphtalènediol/benzène, dibenzopyrrole, chromatographie.

Les conditions de cette apparition ont été précisées quantitativement par la technique suivante : à des échantillons de poids correspondant à 100 g de terre fine sèche, on ajoute, dans une fiole d'Erlenmeyer, 1 g d'α-cellulose ($35 \times 1\text{-}2\ \mu$), 5 ml d'extrait à froid du même sol, 5 ml d'extrait à chaud, 160 mg de NH_4NO_3, 175 mg de K_2HPO_4. On ajuste à différentes teneurs en eau définies par rapport à l'humidité équivalente, puis on met en incubation prolongée à 28°. Une autre série des mêmes sols est incubée simultanément sans cellulose. Après un temps donné, une série d'échantillons est amenée à une teneur en eau légèrement supérieure au taux de saturation. Deux extractions successives sont faites par centrifugation à 40° : la première après addition de 1 g d'éthylènediamine tétracétate de sodium (EDTA-Na_2), la seconde avec 5 g de $(NaPO_3)_6$, un lavage à l'eau distillée intervenant après chaque extraction.

Selon Greenland ([3]), Lynch et al. ([4]), les oses sont absorbés fortement

par les argiles. Le fer étant complexé par l'EDTA, on obtient par l'action du métaphosphate une dispersion de l'argile permettant une extraction satisfaisante.

Après élimination des acides humiques par précipitation par H_2SO_4 concentré, les deux fractions fulviques, dans lesquelles se trouvent les composés uroniques sous forme de polymères ou de molécules complexes, sont dialysées pour l'élimination des sels minéraux, traitées au $CaCO_3$ et concentrées sous vide à 30°. Un aliquote est analysé par la méthode colorimétrique de Dische ([5]) au dibenzopyrrole, en tenant compte de la coloration propre des extraits et du taux de destruction des acides uroniques lors de l'hydrolyse acide. L'éthylène-diamine-tétracétate de sodium empêche l'interférence du fer dans la réaction.

Afin de préciser la nature des acides uroniques, l'extrait est chromatographié sur papier Whatman 1, après désionisation; le phtalate d'aniline ou la naphtorésorcine trichloracétique révèle des pentoses et du glucose. On ne trouve les acides uroniques monomères qu'après hydrolyse des extraits, effectuée de façon ménagée par l'acide oxalique à 3 % et à 100° pendant 6 h. Les acides uroniques migrant lentement et sous forme de tache diffuse dans les solvants classiques, nous avons utilisé le solvant proposé par Fischer et Dörfel ([6]) qui donne une séparation nette.

Les valeurs données dans le tableau ci-dessous représentent les taux d'acide uronique dans la série incubée avec cellulose. Dans la série sans cellulose les taux ne varient guère pendant l'incubation, avec une exception toutefois : le sol du *Mesobrometum* saturé en eau, a présenté une augmentation nette par rapport au sol initial.

	Eau en % de l'humidité équivalente									
	Sol *Molinietum* humide.					Sol de *Mesobrometum*.				
Jours.	50	75	100	125	150	50	75	100	125	150
Teneur initiale	45 (*)	45	45	45	45	25 (*)	25	25	25	25
15	36	42	35	46	43	21	34	35	48	44
30	35	45	37	44	42	23	36	35	80	60
45	37	50	40	45	40	38	38	45	85	60
60	56	58	58	54	47	54	45	52	53	41
75	58	59	62	72	63	66	51	53	70	65

(*) Milligrammes d'acide uronique (en acide α-D-galacturonique) pour 100 g de terre sèche.

Ce tableau montre que l'addition de cellulose provoque une élévation du taux de composés uroniques, plus importante cependant dans le sol du *Mesobrometum*. Cette augmentation est maximale dans les deux sols mis à saturation (125 % de l'humidité équivalente), les différences restant toutefois peu importantes pendant la durée de l'expérience. La séparation chromatographique a montré que la quantité d'acide galacturonique diminue avec le temps, à la fois en valeur absolue et relativement à celle d'acide glucuronique, ce qui est en accord avec l'origine essentiellement

phanérogamique du premier et microbienne du second. En effet, dans les sols étudiés nous avons constaté une dégradation rapide des hémicelluloses et une pectinolyse très active. Quant aux celluloses, elles produisent par des voies différentes selon le degré d'aération et la microflore active qui s'y rattache, des uronides relativement stables à l'attaque microbienne, d'après Tepper (7).

Nous avons constaté que la cellulolyse est induite, dans nos échantillons de sols aérés, par les *Cytophaga* spp. Les uronides élaborés par ceux-ci favorisent les fixateurs d'azote aérobies. D'autre part, le développement intense d'*Azotobacter* observé à la surface du sol du *Mesobrometum* saturé en eau peut être mis en parallèle avec l'élévation du taux d'acides uroniques. On sait, en effet, que les substances capsulaires des *Azotobacter* renferment une quantité notable de composés uroniques.

Ces observations montrent que le taux d'humidité des sols hydromorphes étudiés et ses variations saisonnières, liés à la pluviosité et aux oscillations du niveau de la nappe phréatique, ont une influence déterminante sur la teneur en composés uroniques et leurs transformations.

(1) P. Dubach, *Thèse*, E. T. H., Zürich, 1958.

(2) E. Mueckenhausen, *Die wichtigsten Böden der Bundesrepubl. Dtschl.*, 2e éd., Francfort, 1959.

(3) D. J. Greenland, *J. Soil Sc.*, 7, 1956, p. 319-334.

(4) D. L. Lynch, E. E. Hearns et L. J. Cotnoir, *Proc. Soil Sc. Soc. Amer.*, 2, 1957, p. 160-162.

(5) Z. Dische, *J. Biol. Chem.*, 171, 1947, p. 725-730.

(6) F. G. Fischer et H. Dörfel, *Hoppe-Seyler's Z. f. phys. Chem.*, 301, nos 4-6, 1955, p. 224-234.

(7) E. Z. Tepper, *Pochvovedenie S. S. S. R.*, 6, 1957, p. 95-99.

HÉMATOLOGIE. — *Technique de concentration leucocytaire pour la mise en évidence des cellules anormales dans le sang.* Note de M. **René Herbeuval** et Mme **Hedwige Herbeuval**, présentée par M. Léon Binet.

Une technique de concentration des leucocytes du sang circulant est décrite. Elle permet de mettre en évidence les cellules anormales dans le sang circulant, soit d'origine hématopoïétique, soit d'origine tumorale.

Nous avons mis au point une technique de concentration des leucocytes du sang circulant, qui nous permet de mettre en évidence les diverses cellules anormales, soit d'origine hématopoïétique, soit surtout d'origine tumorale.

1. Principe de la méthode. — 1° Conserver tous les leucocytes en parfait état, d'où nécessité de solution conservatrice;

2° Éliminer les hématies, qui sont détruites par l'hémolyse;

3° Éliminer les plaquettes et le plasma, par centrifugation;

4° La destruction, même partielle, de leucocytes, doit être évitée en raison de la libération des enzymes cellulaires (utilisation du formol).

2. Solutions utilisées. — *Solution A :* Citrate de sodium stérilisé à 50 °/₀₀;

Solution B : Solution conservatrice : celle-ci est la même que celle décrite par Grabar, M. Seligmann et J. Bernard, mais concentrée 10 fois. Cette solution ne se conserve pas [1].

Solution C : 1000 ml de la solution B sont mélangés à 110 ml de formol Merck à 35 vol. Cette solution peut alors être conservée sous cette forme.

Solution D : C'est la solution conservatrice définitive. Elle comprend 100 ml de la solution C, à laquelle on a ajouté 35 g de polyvinyle-pyrolidone et 900 ml d'eau distillée. On doit dissoudre le polyvinyle pyrolidone dans l'eau, et y ajouter la solution C. On met quelques gouttes de bleu de bromothymol, et on rectifie le pH avec de l'acide ascorbique pour obtenir une solution de pH 7.

Solution E : Solution hémolysante. Elle comprend : saponine, 1 g; eau distillée, 50 ml; alcool à 95, 50 ml; formol « Merck », 1 ml. On ajoute du bleu de bromothymol, et l'on rectifie pour avoir un pH à 7 avec de l'acide ascorbique.

3. Technique. — 1° On prélève 5 ml de sang, qui sont mélangés à 5 ml de la solution A de citrate de sodium à 50 °/₀₀.

2° On verse le contenu du tube dans un becher à bec, qui contient 5 ml de la solution D.

3° Puis on rince le tube de prélèvement de sang avec ce mélange, et l'on reverse l'ensemble dans le becher.

4° On procède à l'hémolyse en faisant tomber goutte à goutte la solution E dans le sang, en agitant. Les gouttes de cette solution doivent être dispersées dès leur arrivée dans le sang, car la solution hémolysante est

susceptible de lyser également les leucocytes et les cellules néoplasiques. On arrête l'hémolyse dès que le sang est translucide.

5° On ajoute 10 ml de la solution D.

6° On centrifuge 15 mn, à 2 500 tours. On sépare le surnageant, et l'on

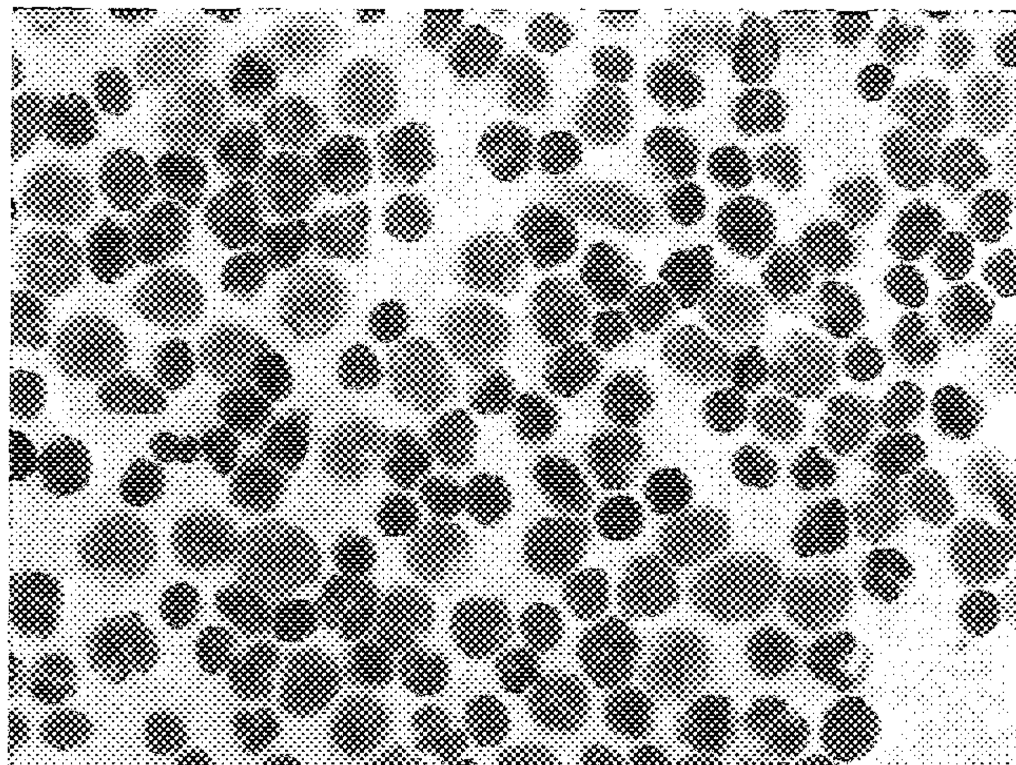


Fig. 1. — Leucoconcentration normale.

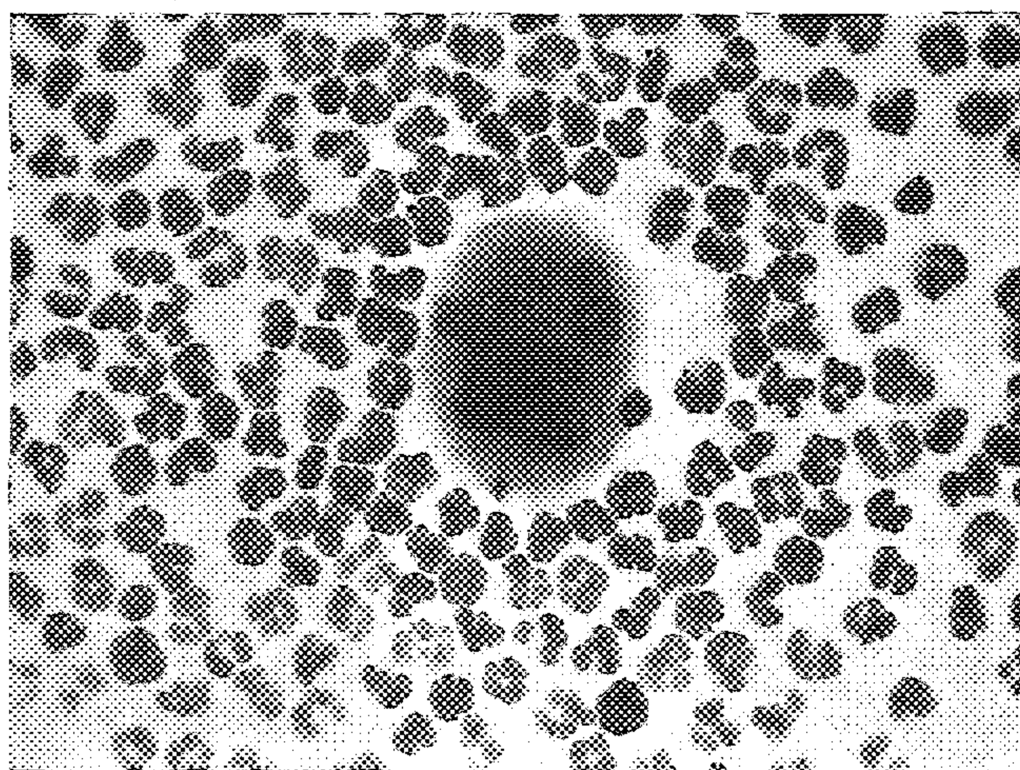


Fig. 2. — Leucoconcentration montrant un mégacariocyte dans le sang circulant.

étale les culots. On colore.

7° La coloration que nous avons utilisée est celle de Giemsa-May-Grünewald lente, faite avec un Giemsa-May-Grünewald dilué, les colorations rapides donnant toujours des images de mauvaise qualité. Les lames peuvent alors être lues.

4. Résultats. — 1° Cette technique permet d'examiner tous les éléments blancs du sang circulant, qui sont renfermés dans les 5 ml de sang.

Par les procédés habituels, il est possible d'examiner au mieux de l'ordre de quelques milliers de globules blancs. Par ce procédé, il est possible pour un sujet ayant 8 000 globules blancs par microlitre, de procéder à l'examen de 40 millions de globules blancs, et de ne pas laisser inaperçues les cellules anormales (*fig.* 1).

2° Il nous a été permis de noter que des éléments des lignées hémato-poïétiques étaient susceptibles de passer dans la circulation générale en très petite quantité (mégacariocytes, plasmocytes) (*fig.* 2).

3° Nous avons pu mettre en évidence chez les sujets porteurs de cancers,

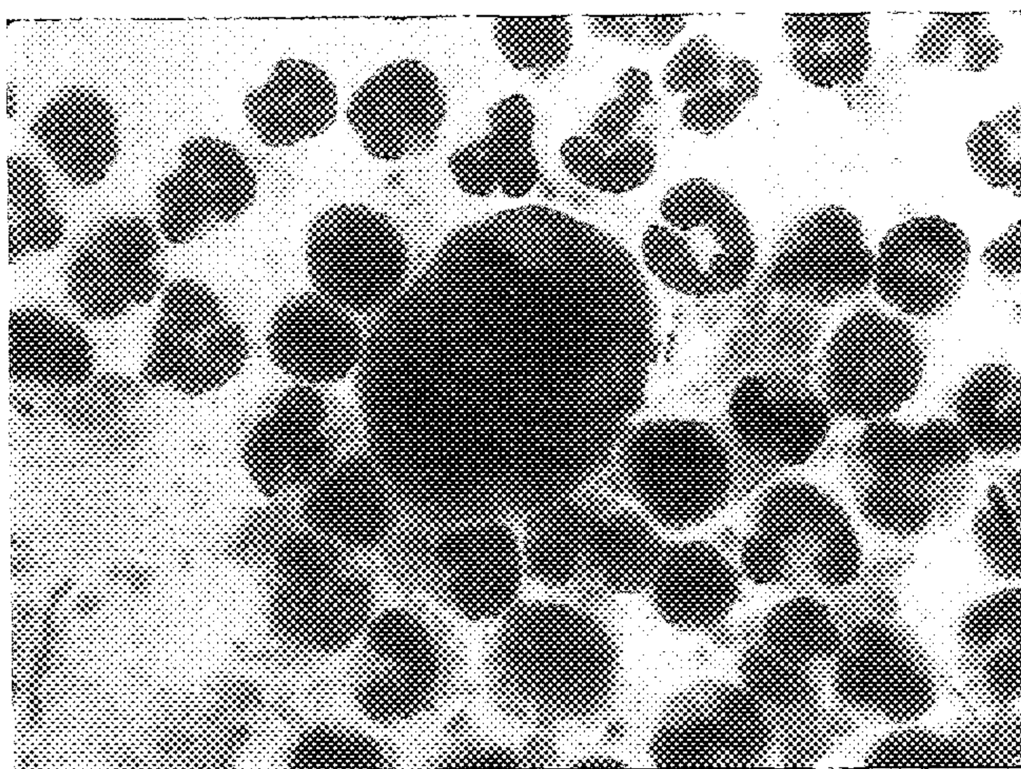


Fig. 3. — Cellules tumorales.

des cellules tumorales. Celles-ci se distinguent très aisément des autres éléments cellulaires, par leur volume, par la basophilie du protoplasma, par les nucléoles des noyaux et par l'élévation du rapport nucléo-cyto-plasmique (*fig.* 3). Le nombre de cellules cancéreuses rencontrées est la plupart du temps faible, de l'ordre de 2 à 4 éléments cellulaires pour 5 ml de sang; mais dans certains cas ce nombre est très élevé, en particulier si le sang est examiné après un traumatisme, après une manipulation tumorale (chirurgie), s'il s'agit d'une tumeur qui saigne, et enfin s'il s'agit d'une tumeur infectée.

4° Cet examen peut également servir pour la mise en évidence de certains parasites du sang, et en particulier des rickettsies.

La technique est très rapide : 1 h environ; par contre, la lecture doit être faite de façon très minutieuse et systématique.

(1) P. GRABAR, M. SELIGMANN et J. BERNARD, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 548.

(*Laboratoires de Pathologie médicale et de la Clinique Gériatrique, Faculté de Médecine*, 56, *rue des Quatre-Églises, Nancy.*)

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Physique, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Jean Cabannes :*

En première ligne	M. **Alfred Kastler.**
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*.....	MM. **Pierre Auger,** **Pierre Jacquinot,** **Jean Laval,** **René Lucas.**
En troisième ligne..........	M. **Yves Le Grand.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

Sur la proposition du Comité national français de Radioélectricité scientifique, la délégation française à la XIIIe Assemblée générale de l'**Union Radioscientifique internationale**, qui aura lieu à Londres, du 5 au 15 septembre 1960, est ainsi composée :

M. **Louis Néel**, Membre de l'Académie, Président de la délégation, MM. **Jacques Arsac**, **André Blanc-Lapierre**, **Emile Blum**, **Jean Bouchard**, **Jean Delloue**, **Jean-François Denisse**, **André Haubert**, **Marius Laffineur**, **Emile Le Roux**, Mlles **Edith Mourier**, **Geneviève Pillet**, MM. **Michel Reyssat**, **René Rivault**, **Albert Septier**, **Paul Simon**, **Jean-Louis Steinberg**, **Nicolas Stoyko**, **Etienne Vassy**, **Raymond Wertheimer** et MM. **Pierre Aigrain**, **André Angot**, **Yves Bernard**, **Lucien Boithias**, **François du Castel**, **Pierre Chavance**, **Jean-François Colin**, **Pierre David**, **Bernard Decaux**, **Georges Foldes**, **Robert Fortet**, **Pierre Grivet**, **Maurice Guérin**, **Charles Guillaud**, **Pierre Lapostolle**, **Dimitri Lepechinsky**, **Roger Lhermite**, **Jean Lochard**, **Julien Loeb**, **Pierre Misme**, **Paul Poincelot**, **Louis Robin**, **Jean-Claude Simon**, **Maurice Surdin**, **Jean Ville**, **Jean Villepelet**, **Jean Voge**, **Stanislas Winter.**

La séance est levée à 17 h 5 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1960.

La voix chantée, par RAOUL HUSSON, in *Collection science et techniques d'aujourd'hui.* Préface d'ANDRÉ MOULONGUET. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 22,5 cm.

Carte gravimétrique du Liban au 1/200 000e, établie d'après les mesures de PIERRE STAHL, par JACQUES PLASSARD. Ksara, République libanaise, 1959; 1 fasc. 24,5 cm et 1 planche, 115,5 × 74 cm.

Les équations différentielles périodiques, par ARNAUD DENJOY. Extraits des *C. R. de l'Académie des sciences*, 1958-1959. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 fasc. 27 cm.

Le gisement mésolithique de Morta do Sebastiao (Muge-Portugal). Archéologie, par JEAN ROCHE. Lisboa, Instituto de alta cultura, 1960; 1 vol. 25,5 cm.

Experimental studies of collective properties of some radioactive nuclei and a determination of the helicity of neutrinos, by INGVAR MARKLUND. Thèse, Uppsala, Almqvist and Wicksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

The femoral neck an experimental study of function, fracture mechanism, and internal fixation, by VICTOR H. FRANKEL. Thèse, Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Union des sociétés géologiques de la R. F. P. de Yougoslavie. IIe *Congrès des géologues de Yougoslavie*, tenu à Sarajevo, 8-14 septembre 1957. *Rapports. Conférences. Discussions.* Sarajevo, 1957; 1 vol. 24 cm (en langue yougoslave).

Academy of sciences of the U. S. S. R. *New instruments and methods in the meridian astrometry.* Reports made at the meeting of the commission 8 (Positional astronomy) during the 10th general assembly of the international astronomical union in Moscow on the August 1958. Moscow, Leningrad, 1959; 1 fasc. 22 cm (en langues anglaise et russe).

Université de Paris. Les conférences du Palais de la découverte. Série A, n° 253 : *Quelques aspects nutritionnels de la gestation*, par RAYMOND JACQUOT; n° 254 : *Progrès récents en optique*, par P. FLEURY; n° 255 : *La lumière, les quanta et la technique de l'éclairage*, par LOUIS DE BROGLIE. Série D, n° 68 : *Histoire de la notion de sexe chez les plantes*, par JEAN-F. LEROY. Paris, Éditions du Palais de la découverte, 1959; 4 fasc. 18 cm.

Annuaire hydrologique de la France d'Outre-Mer. Année 1957. Paris, Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer, 1959; 1 vol. 27 cm.

Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources. Septième réunion technique, Athènes 11-19 septembre 1958, vol. 1. *Érosion et civilisations. Éducation en matière de conservation. Pollution atomique.* Bruxelles, 1959; 1 vol. 22 cm.

Oken und Goethe im Lichte neuer Quellen, von HERMANN BRÄUNING-OKTAVIO. Weimar, Arion Verlag, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Biomechanics of the central nervous system. Some basic normal and pathologic phenomena, av ALF BREIG. Thèse. Stockholm, Almqvist and Wicksell, 1960; 1 vol. 24 cm.

Stratification of human Gallbladder bile in vivo, av HARRY TERA. Thèse. Suppl. n° 256 to *Acta chirurgica Scandinavica*. Stockholm, 1960; 1 vol. 24 cm.

Some problems in nuclear structure studied by an electron-electron coincidence spectrometer, av EKBAL BASHANDY. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Lumbar Intradiscal Pressure, av ALF NACHEMSON. Thèse. Supplementum 43 to *Acta Orthopaedica Scandinavica*. Copenhaguen, Ejnar Munksgaard, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Cortico-Hypothalamic connexions in the Rabbit, an experimental neuro-anatomical study, av PER OLOV LUNDBERG. Thèse. Suppl. n° 171, vol. 49 to *Acta physiologica Scandinavica*. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Afferent influences on tongue muscle activity. A morphological and Physiological Study in the Cat, av SIGFRID BLOM. Thèse. Suppl. n° 170, vol. 49 to *Acta physiologica Scandinavica*. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Levels and transitions of atomic nuclei. Experiments and experimental methods, av GUNNAR BACKSTRÖM. Thèse. Uppsala, Almsqvist and Wicksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Ministerio dell' agricoltura e delle foreste. Attivita' italiana per la lotta biologica con formiche del gruppo Formica Rufa *contro gli insetti dannosi alle foreste*, par MARIO PAVAN. Pavia, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Académie des sciences de Géorgie. Bibliothèque centrale scientifique. *Bibliografija izdanii akademii nauk grouzinskoi SSR*, 1937-1956 (Bibliographie des publications de l'Académie des sciences de Géorgie 1937-1956). Tbilisi, 1959; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. Institut des questions de métal et des mines. *Splavy margantsa s med' iou nikelem i tsinkom* (Alliages du manganèse avec le cuivre, le nickel et le zinc), par R. I. AGLADZE, V. M. MOKHOV, L. I. TOPTCHIACHVILI, N. D. GLARAMADZE. Tbilisi, 1954; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. Institut de chimie et électrochimie appliquées. *Elektrokchimija margantsa* (Électrochimie du manganèse). Tbilisi, 1957; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Teorija kobelanii (*Théorie de l'oscillation*), par A. A. ANDRONOV, A. A. VITT, S. E. KHAÏKIN. Moscou, Éditions d'état de littérature physico-mathématique, 1959; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Les transformations de Mellin et de Hankel, par SERGE COLOMBO. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Institut national de la statistique et des études économiques pour la métropole et la France d'Outre-Mer. *Annuaire statistique de La Réunion*, 1955-1958. Paris, Imprimerie nationale, 1959; 1 fasc. 26,5 cm.

Recherches sur les Anthocyannes des végétaux. Application au genre Vitis, par PASCAL RIBÉREAU-GAYON. Thèse. Paris, Librairie générale de l'Enseignement, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Academia republicii populare romine. *Problème de morfopatologie*. Vol. I. Bucuresti, 1959; 1 vol. 24 cm.

Asklêrôtikoi ophthalmoi kai periptôsis endophthalmiou epi pronumphês katôtatou spondulôtou (*Sibellês*). (Des yeux sans sclérotique et des maladies dues au parasitisme

endophthalmique chez la Civelle), par GEORG. D. ATHANASSOPOULOS. *Texte* et *Planches*. Anatupon ek tôn « Arkheion », tomo 80 c, 1959; 2 fasc. 24 cm (en langue grecque).

The metallurgy of Hafnium, by D. E. THOMAS, E. T. HAYES. Washington, United states atomic energy Commission, 1960; 1 vol. 23.5 cm.

Académie des sciences de Biélorussie. *Spektroskopijo v khimi okislennykh tsellioulos* (Spectroscopie dans la chimie des celluloses oxydées), par I. N. ERNOLENKO. Minsk, 1959; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. *Bibliografija izdanii akademii nauk Belorusskoï SSR. Knigi i stat'i* 3ª 1950-1957. (Bibliographie des publications de l'Académie des sciences de Biélorussie 1950-1957). Minsk, 1959; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. *Teorija perenosa energii i vechtchestva* (Théorie du transport de l'énergie et de la matière), par A. V. LYKOV, IOU A. MITKAILOV. Minsk, 1959; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. *Khimijo pirogennykh protsessov* (Chimie de la combustion), par V. E. RAKOVSKI, F. L. KAGANOVITCH, E. A. NOVITCHKOVA. Minsk, Institut de la Tourbe de Moscou, 1959; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 MAI 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Bilthoven, Pays-Bas, le 26 avril 1960, de M. **Wander Johannes de Haas**, Associé étranger de l'Académie. Il invite celle-ci à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Arnaud Denjoy** signale la présence de M. **Gregory Moïsil**, Membre de l'Académie roumaine, Professeur à l'Université de Bucarest. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 10 novembre 1958 et enregistré sous le nº 13.899 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

L'Académie est invitée à se faire représenter à la Cérémonie qui aura lieu à Berlin, le 27 mai 1960, à l'occasion du cinquantième anniversaire de la mort de **Robert Koch**, qui fut Associé étranger.

L'Académie est informée

du **Colloque général sur la Zone aride**, qui aura lieu à Paris, du 11

au 18 mai 1960, sous les auspices de l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture;

de la séance solennelle que tiendra la **Société d'Études de Mozambique** le 6 septembre 1960, à Lourenço Marques, à l'occasion du trentième anniversaire de sa fondation.

M. **Louis de Broglie** fait hommage d'un Ouvrage de M. Francis Halbwachs, dont il a écrit la *Préface*, et qui est intitulé : *Théorie relativiste des fluides à spin. Recherches sur la dynamique du corpuscule tournant relativiste et l'hydrodynamique relativiste des fluides dotés d'une densité de moment angulaire interne.*

M. **Robert Courrier** offre à l'Académie, de la part du Conseil d'administration de la Fondation Singer-Polignac, une reproduction photocopiée du *Thresor de la langue françoise tant ancienne que moderne* publiée par Jean Nicot en 1621.

M. **Henri Humbert** dépose sur le Bureau un fascicule de la *Flore de Madagascar et des Comores* (*Plantes vasculaires*), qu'il dirige : 5e famille. *Polypodiacées* (*sensu lato*), par Mme Tardieu-Blot. Tome II.

Les Ouvrages suivants sont présentés

— par M. **Paul Montel** : Academia Republicii populare Romîne. Ştiinţă şi tehnică. 16. Radu Bădescu. *Introducere în studiul ecuaţiilor funcţionale alternativa lui Fredholm.*

— par M. **Georges Chaudron** : *La grande industrie chimique de base*, par Henri Guérin;

M. le **Secrétaire Perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Amilcar Vasiliu. *Asolamentele raţionale.*

2° Jean Nicolesco. *Travaux scientifiques.*

3° Iuliu Bârbat şi Francisc Pălfy. *Stadiul de iarovizare şi stadiul de lumină la plante.*

4° Academia Republicii populare Romîne. *Fauna Republicii populare Romîne. Plathelminthes.* Volumul II. Fascicula 1. *Clasa Monogenoidea* de Elena Roman-Chiriac.

5° Id. Biblioteca medicală. A. KREINDLER și M. STERIADE. *Cerebelul. Studii de fiziologie experimentală și clinică.*

6° Id. id. XVIII. ANATOL GRINȚESCU și CONSTANTIN IACOB. *Boli transmisibile de la animale la om. Viroze și rickettzioze, bacterioze, micoze, protozooze, helmintoze, arahnoze, entomoze.*

7° Id. id. XIX. *Capilarul. Fiziopatologie și clinică* de C. MIHAI.

8° Id. id. XX. *Substituenții macromoleculari de volum ai plasmei*, de G. EȘANU și S. BANC.

9° Id. Biblioteca de zootehnie și medicină veterinara. IV. I. ADAMEȘTEANU, A. NICOLAU și H. BÂRZĂ. *Semiologie. Medicală veterinara.*

10° Id. Biblioteca de biologie vegetală. II. *Flora și vegetația văii sebeșului* de AL. BORZA.

11° Id. Biblioteca de geologie și paleontologie. V. VIRGINIA BARBU. *Contribuții la cunoașterea genului Hipparion.*

12° Id. Biblioteca științelor tehnice. VI. *Aplicarea ecuațiilor cu diferențe finite la calculul plăcilor curbe subțiri*, de MIRCEA SOARE.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de physique, en remplacement de M. *Jean Cabannes*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.
Nombre de votants..........	63	64
	Nombre de suffrages.	
M. Jean Laval..............	20	34
M. René Lucas..............	14	12
M. Pierre Auger.............	13	9
M. Yves Le Grand..........	9	1
M. Alfred Kastler...........	7	8

M. **JEAN LAVAL**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

M. **RENÉ FABRE** est désigné pour représenter l'Académie dans la Commission des **RECHERCHES SCIENTIFIQUES SUR LE GRISOU, LES POUSSIÈRES ET LES EXPLOSIFS EMPLOYÉS DANS LES MINES**, en remplacement de M. *Paul Lebeau*, décédé.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE CÉLESTE. — *Pulvérisation cathodique et noyaux cométaires.* Note de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre que les phénomènes cométaires peuvent être en partie, attribués au milieu gazeux interplanétaire produisant un effet analogue à la pulvérisation cathodique des tubes à vide.

On sait que le sodium apparaît fréquemment dans les spectres cométaires dès que le noyau atteint le niveau de l'orbite de Vénus. Pour connaître la température superficielle acquise par une roche cosmique à cette distance du Soleil, on peut utiliser les lois du rayonnement connaissant l'albedo des météorites pierreuses. Mais, il est plus sûr, connaissant les températures observées sur les faces insolées de Mercure et de la Lune, d'interpoler rectilignement le graphique bilogarithmique correspondant. On trouve ainsi : $T = 500^\circ$ K, ou $t = 230^\circ$ C.

Une telle température est notoirement insuffisante pour évaporer des silicates du type des péridots et en dissocier thermiquement les molécules. Aussi a-t-on invoqué l'action du rayonnement électronique solaire. Mais celui-ci, à moins d'être fortement concentré, ne saurait posséder une densité énergétique très supérieure à celui de la « constante solaire ».

Nous avons montré dans une précédente Note ([1]) que le milieu gazeux interplanétaire était entretenu par un « vent » solaire radial dû à la pression de la radiation photosphérique, ayant la nature du « mélange » de Russell, et animé d'une vitesse moyenne d'une cinquantaine de kilomètres par seconde. Nous trouvions ([2]) l'origine de l'hydrogène et du sodium ionosphériques dans ce gaz solaire interplanétaire capturé par notre planète.

La densité de ce milieu, au niveau de l'orbite de Vénus peut aussi s'estimer par interpolation rectiligne, sur un graphique bilogarithmique connaissant la densité au niveau de la chromosphère (10^9 atomes/cm^3) et aux confins du système solaire, où l'on retrouve le milieu gazeux interstellaire. On trouve ainsi une densité de 10^5 atomes d'hydrogène et d'hélium par centimètre cube.

Les noyaux cométaires sont animés, à cette distance du Soleil, d'une vitesse de l'ordre d'une cinquantaine de kilomètres par seconde, si bien que la vitesse relative d'un noyau par rapport aux atomes du gaz atteint une centaine de kilomètres par seconde. Dans ces conditions, l'atome

d'hydrogène possède une énergie cinétique de 50 eV par rapport au noyau et l'atome d'hélium une énergie de 200 eV. Tout se passe comme si le noyau était soumis, à la cathode d'un tube à vide, au bombardement d'ions positifs doués de cette énergie. On sait que, dans ces conditions, il serait le siège d'une abondante pulvérisation cathodique. Dans ce phénomène, les atomes de la cathode sont expulsés, à basse température, du réseau cristallin, à l'état atomique, ce qui explique comment le spectre du sodium peut apparaître sous l'excitation du rayonnement lumineux solaire. L'énergie de liaison des atomes dans le réseau étant de l'ordre de l'électron-volt, l'impact de chaque atome d'hélium pourrait extraire 200 atomes du noyau cométaire.

L'expérience peut se réaliser aisément dans un tube de Crookes en verre alcalin. Si l'on chauffe la paroi de verre à une température de 200° C en présence du rayonnement de la lumière négative, le spectre du sodium n'apparaît pas. Mais si l'on fait tomber le faisceau cathodique sur la paroi, le verre se charge négativement, s'entoure d'un espace obscur, est bombardé par un afflux cathodique d'ions positifs lents et le spectre du sodium se manifeste aussitôt.

Au niveau de l'orbite de Vénus, le noyau cométaire sera bombardé par un flux de $10^5 \times 10^7$, soit 10^{12} atomes, par centimètre carré et par seconde, correspondant, dans un tube à vide, à un afflux de 1/6ᵉ de microampère. L'évaporation atteindrait plus de 10^{14} atomes.$cm^{-2}.s^{-1}$. Les météorites pierreuses renfermant environ 1 % de sodium, la masse de cet élément mise en liberté à l'état gazeux, serait de 10^{12} atomes.$cm^{-2}.s^{-1}$, ce qui excède déjà 100 fois la masse totale du sodium de l'ionosphère, soit 10^{10} atomes/cm^2.

La vitesse orbitale de Mercure, qui ne s'ajoute pas à celle du vent solaire, est trop faible (48 km/s), pour donner lieu à un effet cométaire visible, par suite de son éclat. Mais une comète artificielle, gravitant plus près du Soleil, pourrait en démontrer l'existence.

Mais la pulvérisation cathodique s'accompagne aussi de la projection d'*agrégats* solides et l'on peut voir, dans cet effet, l'origine de la traînée poussiéreuse laissée par le noyau sur son orbite et des queues constituées de fumées.

Ce phénomène s'amplifiera grandement lorsque le noyau se rapprochera du Soleil. Quelques comètes ont rasé la surface de la photosphère en traversant un milieu dont la densité approchait 10^8 atomes/cm^3, à la vitesse de 500 km/s. L'évaporation atomique était alors : 25×10^3 fois plus grande que dans l'exemple précédent. Il n'est pas surprenant, que, dans ces conditions, les spectres du magnésium, du nickel et du fer, aient été visuellement perçus.

Le même phénomène a encore lieu, avec une bien plus grande rapidité, lorsqu'un grain de poussière cosmique, animé d'une vitesse comprise

entre 12 et 72 km/s, pénètre dans la haute atmosphère et y rencontre des molécules d'oxygène et d'azote quasi au repos. On peut montrer qu'il doit être totalement volatilisé, sans élévation de température, sur un court trajet, en produisant un météore.

(1) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1265.
(2) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1901.

MICROSCOPIE. — *Microscopie par rayons* X.

Note (*) de MM. **Gaston Dupouy, Frantz Perrier** et **Pierre Verdier.**

L'objet à examiner est placé dans l'air devant une source ponctuelle de rayons X. Sur un récepteur sensible aux rayons X, disposé à une distance convenable, on obtient une image homothétique de l'objet. Cette méthode convient particulièrement à l'étude des objets vivants et des objets opaques aux autres rayonnements.

L'examen par microscopie optique de la structure de certains objets relativement épais ne peut se faire qu'en ayant recours à de nombreuses coupes successives : leur observation permet de reconstituer les détails internes du spécimen. Cette méthode présente deux inconvénients : elle est longue et elle peut provoquer l'altération des structures étudiées.

L'idée de réaliser un microscope utilisant les rayons X est déjà ancienne. Avec un tel instrument, on pourrait observer les détails de structure d'objets opaques à d'autres rayonnements, qu'il s'agisse de lumière visible ou encore d'électrons.

Malheureusement, l'indice de réfraction de tous les matériaux pour les rayons X est très voisin de l'unité, et il est impossible de faire des lentilles de courte distance focale permettant de focaliser efficacement les rayons X. C'est donc par d'autres voies qu'a été abordée la solution du problème qui nous occupe. Nous ne parlerons ici que de deux méthodes dans lesquelles n'entre en jeu aucun système focalisant les rayons X.

Microradiographie par contact. — On opère d'une manière analogue à celle de la radiographie médicale ([1]). L'objet est appliqué contre une émulsion sensible aux rayons X; on obtient une image dont le grandissement est voisin de l'unité. On procède ensuite, par les méthodes habituelles, à l'agrandissement de la photographie obtenue. Le grossissement total se trouve limité par les dimensions du grain de l'émulsion et il est difficile, dans les meilleures conditions, d'obtenir une résolution inférieure à 1 μ.

Le grand avantage de ce procédé est sa simplicité. Il nécessite seulement l'usage d'un tube à rayons X à foyer assez fin, muni d'une fenêtre transparente au rayonnement X.

Microradiographie par projection. — Le principe de cette méthode est le suivant (*fig.* 1). Imaginons qu'on puisse réaliser une source S de rayons X, *rigoureusement ponctuelle.* L'objet O est placé dans l'air, devant cette source, et dans un plan perpendiculaire au rayon moyen du faisceau issu de S. La distance de la source à l'objet est a.

Sur un récepteur P, sensible aux rayons X, à la distance b de S, on obtient une image homothétique de l'objet. Cette image sera, en réalité, la projection de l'objet avec un grandissement $G = b/a$.

Le contraste de l'image est dû au fait que les différents points de l'objet présentent des transparences variables au faisceau de rayons X.

Une telle source ponctuelle de rayons X peut être obtenue simplement en plaçant un diaphragme de très faible ouverture devant une source normale de rayons X : c'est la méthode de la chambre obscure, à trou d'épingle. Czermack [2] fit les premières radiographies, par ce procédé, en 1896. Malheureusement, l'intensité du faisceau utilisé est très faible et il est impossible d'obtenir des photographies d'un grossissement appréciable avec des temps de pose raisonnables.

En 1939, von Ardenne [3] et L. Marton [4] eurent l'idée de réaliser une source ponctuelle de grande brillance en focalisant un faisceau

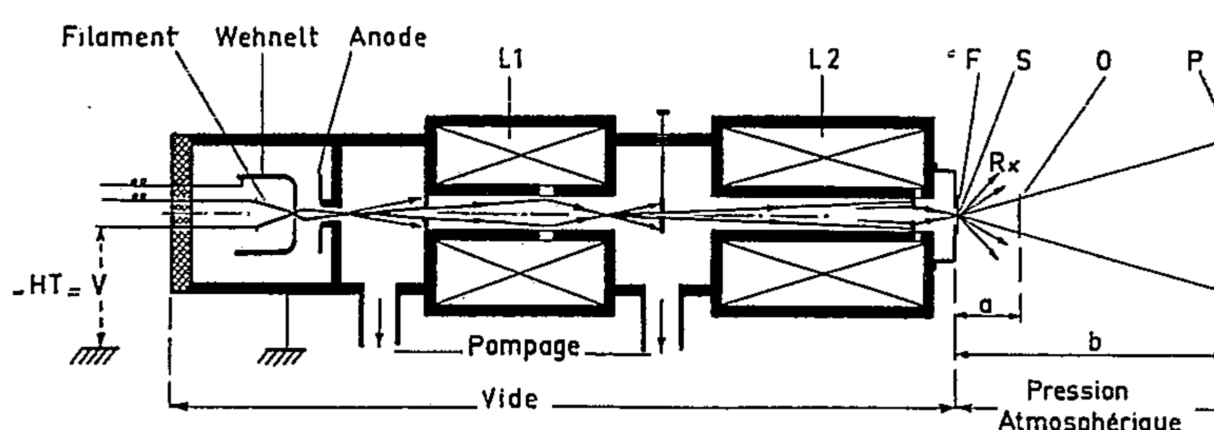


Fig. 1.

d'électrons sur une anticathode appropriée, au moyen de lentilles électroniques. Dans ces conditions, le diamètre de la source de rayons X ne dépasse pas quelques dixièmes de microns.

Un instrument de ce type fut construit en 1951 par Cosslett V. E. et Nixon W. C. [5]. Divers perfectionnements ont été, depuis, apportés à ce dispositif [6]. Nous allons donner une description sommaire de l'appareil que nous avons réalisé au Laboratoire (*fig.* 1).

Le canon à électrons se compose d'un filament de tungstène, de 1/10e de millimètre de diamètre, porté à l'incandescence par un courant électrique. La pointe du filament émet des électrons. Un cylindre de Wehnelt, porté à un potentiel légèrement négatif par rapport au filament, joue le rôle de première lentille électrostatique. La section du faisceau d'électrons est minima en un point appelé *cross-over.*

Entre le filament et l'anode percée d'une ouverture, on applique une différence de potentiel V convenable, destinée à accélérer le faisceau d'électrons. Dans nos expériences, V variait de 3 à 20 kV. La longueur d'onde des rayons X avait ainsi des valeurs comprises entre 6 et 1 Å.

Deux lentilles électroniques magnétiques : le condenseur L_1 et l'objectif L_2 forment sur l'anticathode F une image S du cross-over, réduit environ 100 fois.

L'anticathode est une feuille d'or très mince de quelques dixièmes de micron d'épaisseur; elle sépare le corps de l'instrument dans lequel on a fait le vide, du milieu extérieur où règne la pression atmosphérique. Nous utilisons le faisceau de rayons X émis dans l'air à travers la feuille d'or.

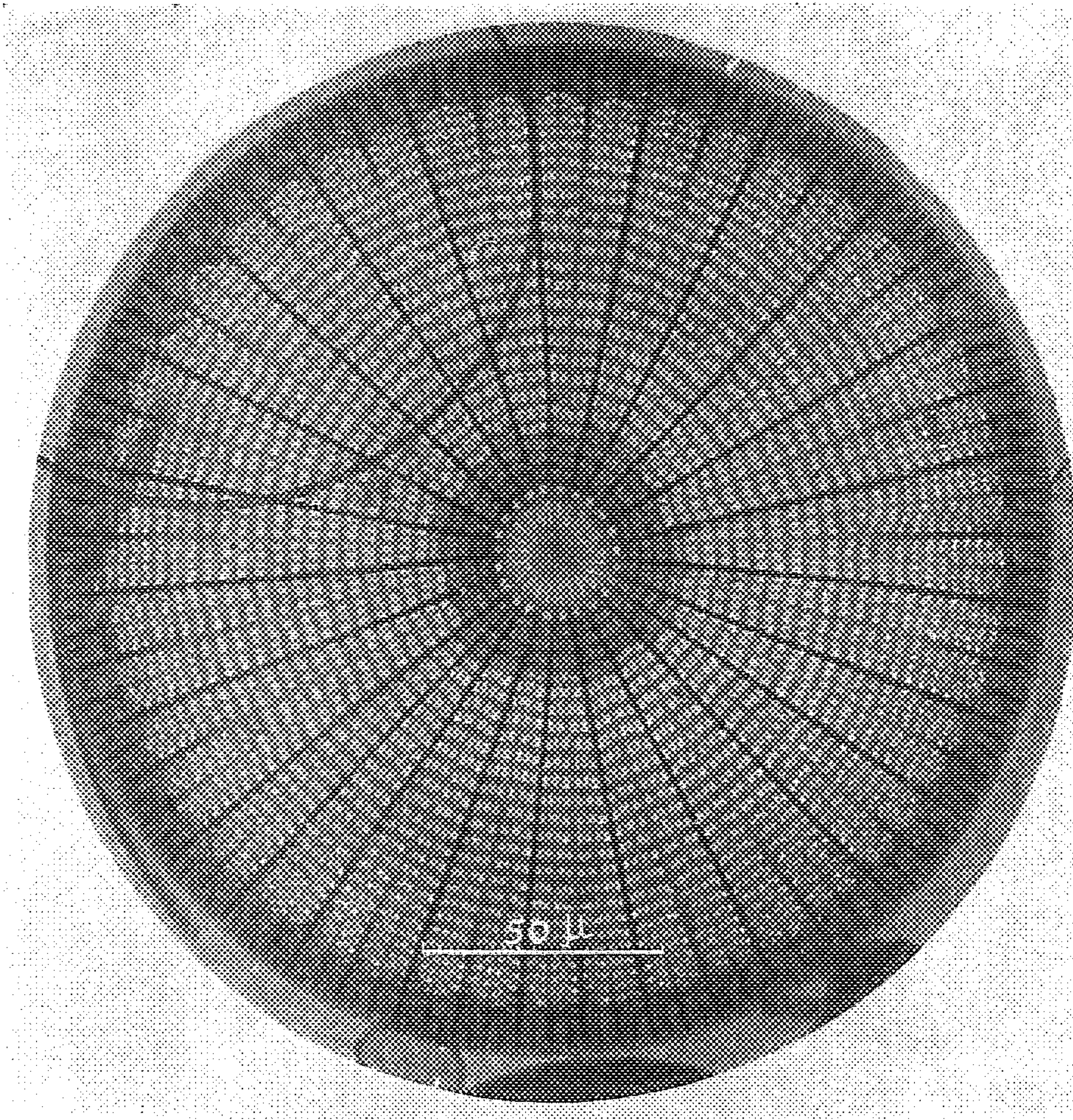


Fig. 2. — Diatomée. V = 5,5 kV.

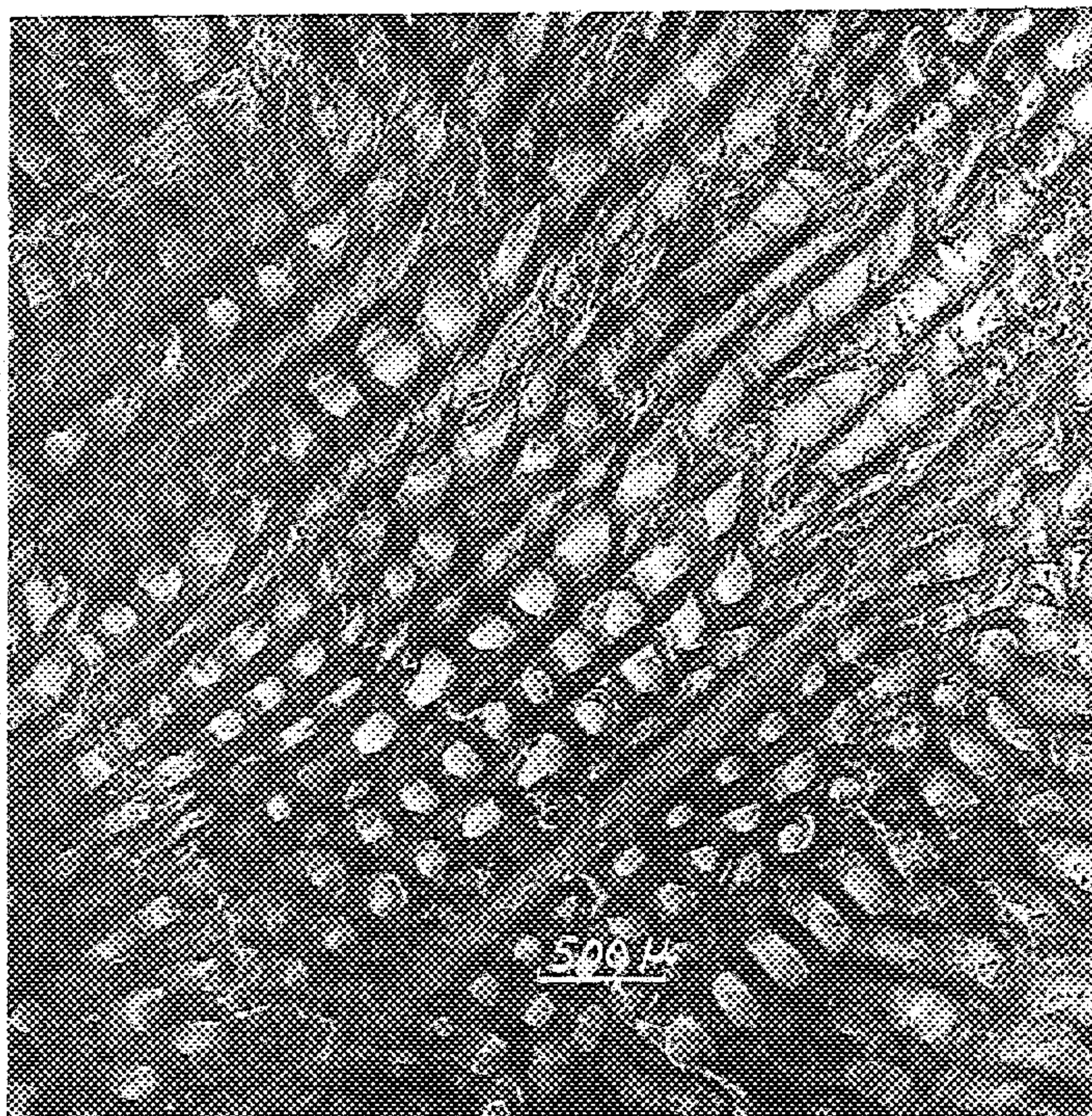


Fig. 3. — Pin des Landes. V = 10 kV.

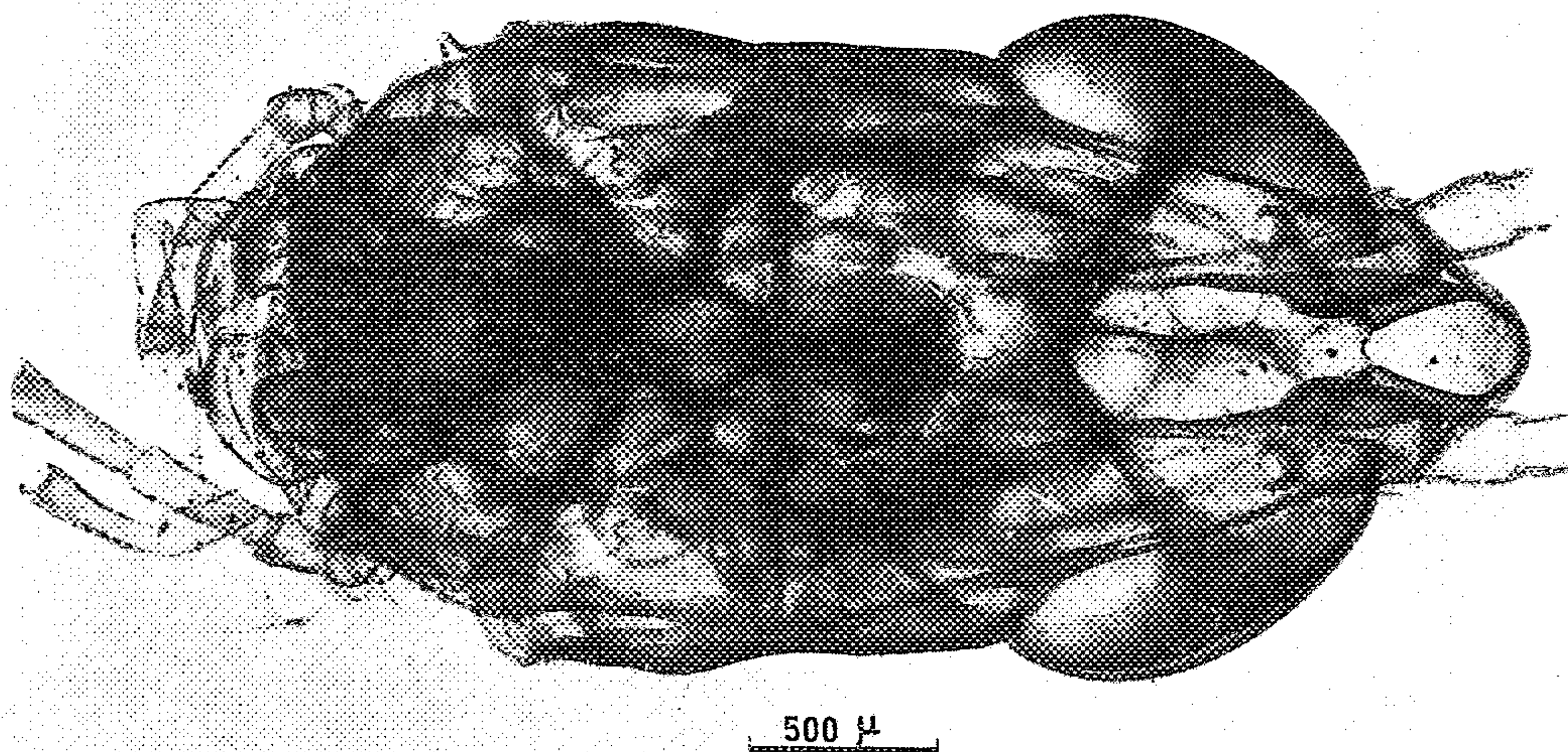


Fig. 4. — Tête de Criquet. V = 10 kV.

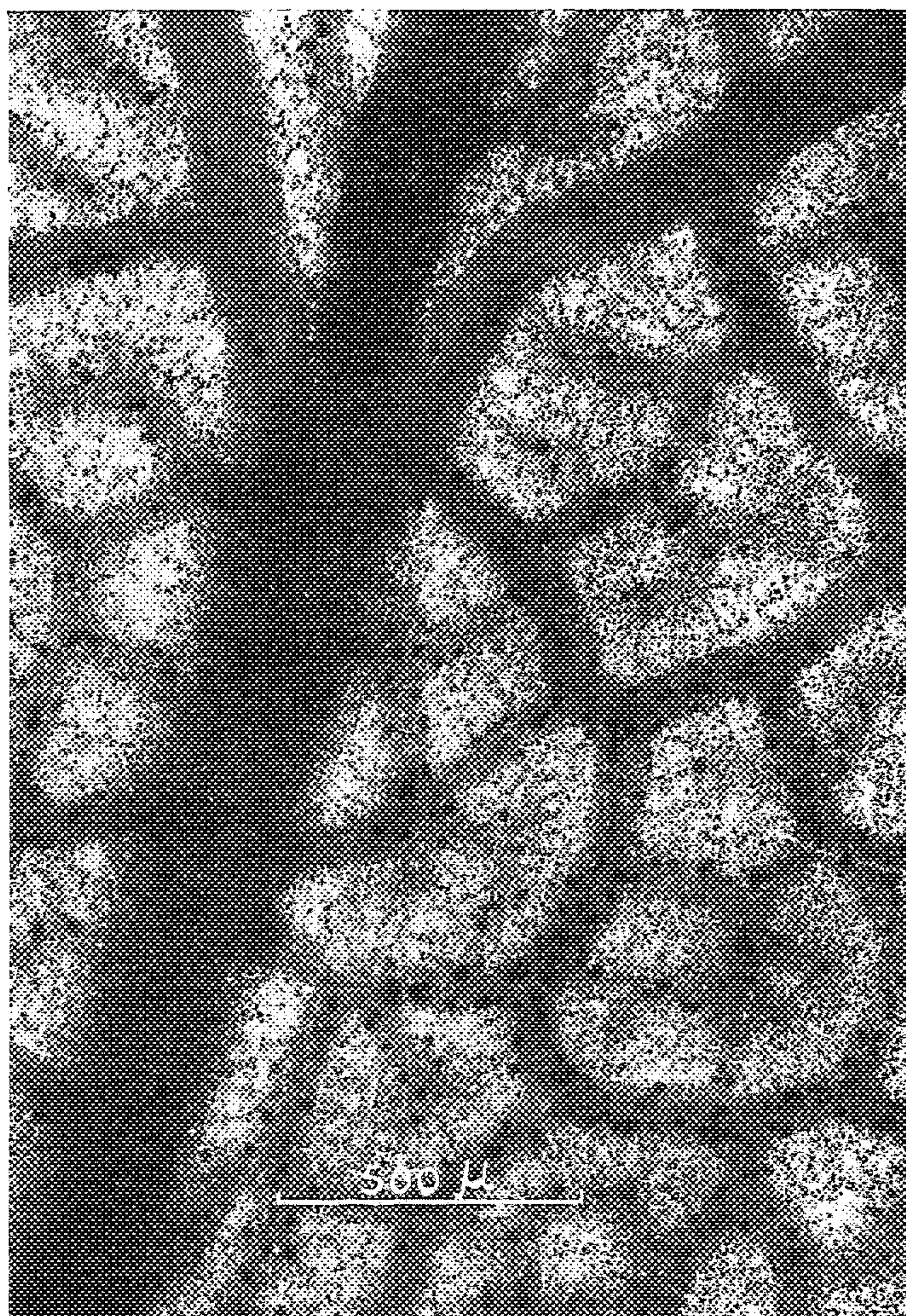


Fig. 5. — Feuille de Rosier. V = 7,8 kV.

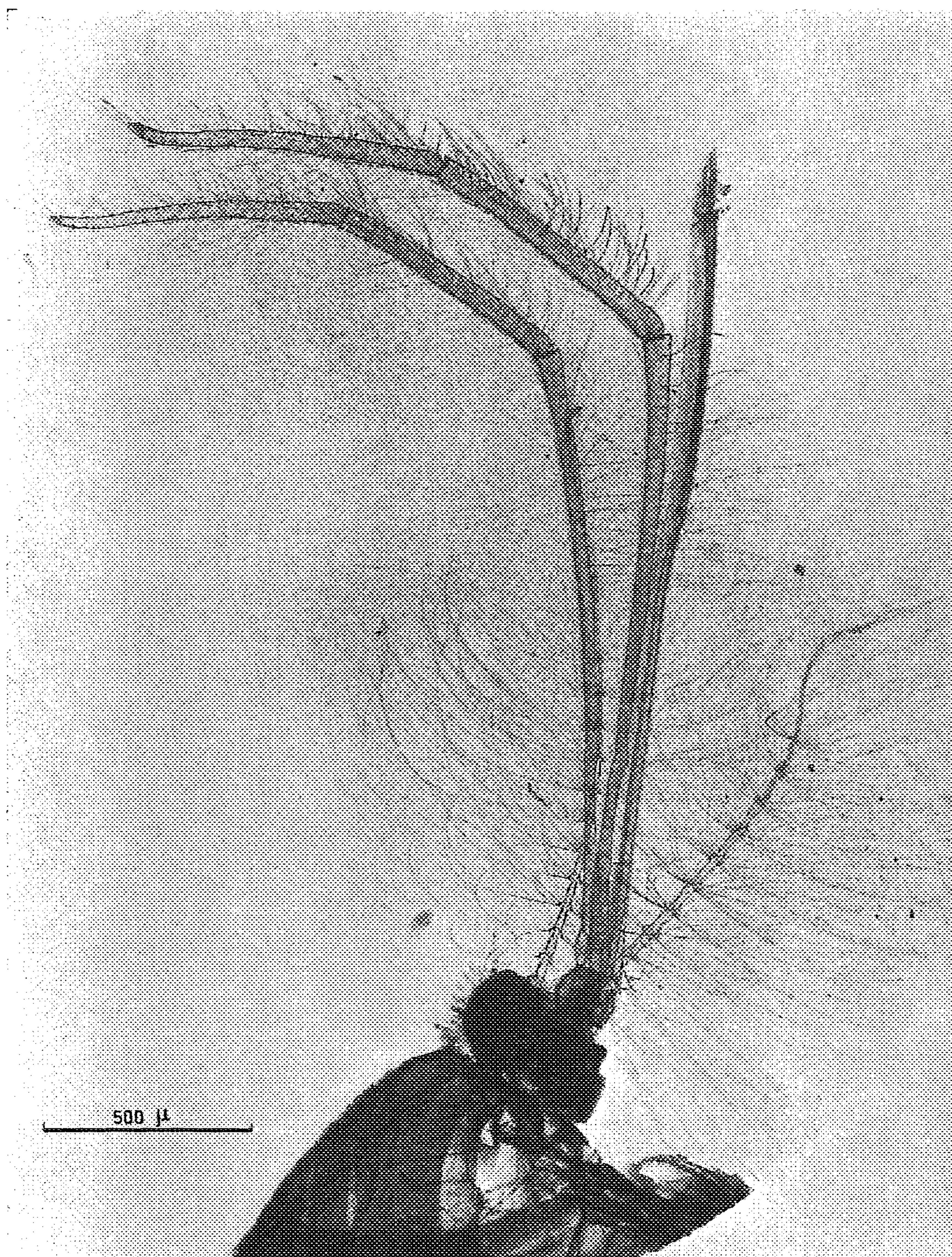


Fig. 6. — Tête de moustique. V = 10 kV.

Possibilités et limites du microscope à rayons X. — Le pouvoir séparateur de l'instrument est limité par trois facteurs essentiels : la diffraction; l'existence d'une zone de pénombre due aux dimensions finies de la source; les aberrations des lentilles électroniques.

L'étude détaillée de ces différents points fera l'objet de prochaines publications. Cette Note est simplement destinée à présenter l'appareil, ainsi que quelques-unes des images obtenues. C'est pourquoi nous nous bornerons à indiquer les résultats essentiels de l'étude en question.

La longueur d'onde des rayons X est considérablement plus faible que celle des radiations visibles, si bien que dans les conditions actuelles de fonctionnement du microscope à rayons X, c'est la pénombre et non la diffraction qui limite le pouvoir séparateur.

On démontre que la distance de deux points voisins de l'objet qui peuvent encore être séparés est égale au diamètre de la source S. Celui-ci peut varier dans une large mesure si les aberrations des lentilles électroniques sont importantes. Nous indiquerons, en particulier, comment nous avons réussi à faire disparaître l'astigmatisme qui est une cause de perturbation profonde de la netteté et de l'intensité des images.

Résultats. — La résolution obtenue sur les photographies que nous présentons peut atteindre 3/10e de micron. Les grossissements utiles dépassent 1000.

La durée du temps de pose est de l'ordre de quelques minutes.

Les objets observés n'ont subi aucune préparation (*fig.* 2 à 6).

On remarquera que la profondeur de champ est considérable; si bien que toutes les parties d'un objet épais apparaissent au point sur l'image, mais avec des grandissements différents.

Dans d'autres publications, nous donnerons des exemples d'applications du microscope à rayons X dans des domaines très variés qui intéressent aussi bien la biologie que la médecine, la métallurgie, etc.

Le microscope à rayons X apparaît déjà comme un puissant instrument d'étude, dont les applications doivent être particulièrement fécondes dans divers domaines de la recherche scientifique.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) C. P. Heycock et F. H. Neville, *Proc. Chem. Soc.* (London), 73, 1898, p. 714; P. Goby, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 686; A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1287; P. Lamarque, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 684; G. A. G. Mitchell, *Brit. J. Radiol.*, 24, 1951, p. 110; A. Engström, *Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry*, 1, London, 1950, p. 164); *Physiol. Rev.*, 35, 1953, p. 190; *Proc. Symposium*, Cambridge, 1956; *Acad. Press*, New York, 1957, p. 24; J. J. Trillat, *Rev. Sc.*, Paris, 78, 1940, p. 212.

(2) P. Czermack, *Ann. Physik*, 60, 1896, p. 760.

(3) M. von Ardenne, *Naturwissenschaften*, 27, 1939, p. 485.

(4) L. Marton, *Rapport interne*, Société R. C. A., 1939.

(5) V. E. Cosslett et W. C. Nixon, *Nature*, 168, 1951, p. 24; *Proc. Roy. Soc.*, 140, 1952, p. 422; *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 616.

(6) J. B. Le Poole et Ong Sing Poen, *Proc. Symposium*, Cambridge, 1956; *Acad. Press*, New York, 1957, p. 91; W. C. Nixon, *ibid.*, 1957, p. 34.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Influence de l'activité motrice (nage à contre-courant) sur la 17-hydroxycorticostéroïdémie de la Truite arc-en-ciel* (Salmo gairdnerii *Rich.*). *Intervention probable de ce facteur dans l'activation de l'interrénal antérieur du jeune Saumon* (Salmo salar *L.*) *pendant sa migration d'avalaison.* Note (*) de M. **Maurice Fontaine** et Mme **Jeanine Leloup-Hatey.**

La nage à contre-courant entraîne une augmentation significative du taux plasmatique des 17-hydroxycorticostéroïdes chez la Truite, mais cette augmentation n'est observée que lorsque le poisson est fatigué par l'effort fourni. Nous sommes donc conduits à admettre que l'hyperfonctionnement de l'interrénal antérieur du jeune Saumon atlantique lors de sa migration catadrome (stade *smolt*) relève, *pro parte*, de l'agitation motrice liée à cette migration, le rôle de la smoltification elle-même n'étant cependant pas contestable.

Le jeune Saumon (*Salmo salar* L.) en migration catadrome ou *smolt* diffère du *parr* (sédentaire) par divers caractères morphologiques externes et internes, et par des différences de fonctionnements neuroendocriniens qui ont été rappelés dans des revues antérieures [1], [2].

Sans doute, certains de ces caractères externes, tel le dépôt de guanine dans les écailles, et internes, par exemple une certaine hyperactivité thyroïdienne, résultent-ils de l'évolution physiologique que représente la préparation à la migration — évolution qui se produit dans nos régions à la fin de l'hiver et au début du printemps — puisqu'on les observe chez les jeunes saumons sédentaires gardés en étang, et ayant acquis certains caractères externes et internes du *smolt* (*parrs-smolts*). Mais il n'est nullement exclu que l'activité motrice intense qui apparaît avec le comportement migratoire et qui se poursuit pendant toute la migration, n'intervienne aussi pour réaliser l'état physiologique particulier du stade *smolt*, capturé au cours même de sa migration.

La question se posait tout particulièrement en ce qui concerne l'activité si marquée de l'interrénal antérieur, mise en évidence chez le *smolt* [3], [4], car on sait que, chez le Mammifère, un effort musculaire intense et prolongé exerce, sur le cortex surrénal, une action stimulante [5]. Pour étudier ce problème, nous avons été amenés à rechercher si, expérimentalement, il est possible d'activer le fonctionnement de l'interrénal antérieur d'un Poisson, en l'incitant à nager à contre-courant.

Nous avons choisi d'expérimenter sur un Téléostéen de la même famille que le Saumon, la Truite arc-en-ciel (*Salmo gairdnerii* Rich.) et nous avons utilisé comme critère d'activité de l'interrénal antérieur le test déjà employé pour étudier le fonctionnement de cette glande chez le jeune Saumon (*Salmo salar* L.) : le taux plasmatique des 17-hydroxycorticostéroïdes.

Les 91 truites utilisées, réparties en deux séries expérimentales, proviennent d'une même pisciculture de la région parisienne et sont nourries chaque jour pendant leur séjour

au laboratoire, avant ou pendant l'expérimentation, avec des boulettes confectionnées d'un mélange fait de 30 % de viande hâchée, de 30 % de granulés Sarb (6) et de 40 % d'eau.

SÉRIE I. — 75 truites de 80 à 250 g, ♂ et ♀, immatures ou sexuellement évoluées, sont utilisées en novembre, février-mars ou mai-juin. Pour déterminer l'influence de la nage à contre-courant sur la 17-hydroxycorticostéroïdémie, nous avons réparti ces poissons en deux lots dans les compartiments d'un bac allongé divisé en deux parties dans le sens de la longueur : dans l'un d'eux circule un courant d'eau produit artificiellement (vitesse : 40 cm/s) (7), dans l'autre se trouve une eau calme mais bien aérée.

Groupe I. — 48 truites sont saignées après un séjour plus ou moins long dans le compartiment « eau calme », sans avoir été soumises à l'action du courant d'eau (température de l'eau : 10 à 18°). Nous avons pu réunir ensemble toutes les valeurs obtenues chez les truites témoins de la série I, car, quel que soit le temps de séjour dans le bac d'expérimentation (1 ou 9 à 20 jours selon les cas), aucune différence significative de la teneur hormonale du plasma n'est mise en évidence.

Groupe II. — 13 truites sont saignées après avoir été soumises à l'action du courant d'eau pendant un temps relativement court (égal ou inférieur à 24 h). La température de l'eau est de 10 à 12°. Le bac est éclairé de façon continue pendant toute l'expérience et de façon égale dans les deux compartiments, car les poissons nagent plus énergiquement à contre-courant à la lumière qu'à l'obscurité ou à faible éclairement.

Groupe III. — 14 truites sont saignées après une période plus prolongée de lutte contre le courant. La température de l'eau varie de 12 à 18°. La nage est provoquée de 14 à 15 h par jour, pendant 9 à 20 jours, suivant la résistance des animaux, dans les conditions optimales d'éclairement décrites pour le groupe II. Pendant les périodes de repos, une aération satisfaisante de l'eau du compartiment « courant » est assurée.

SÉRIE II. — Le comportement de certains poissons dénote, après une nage prolongée à contre-courant, une fatigue plus ou moins accusée; l'élévation de la 17-hydroxycorticostéroïdémie constatée, pourrait être liée à l'apparition de cette fatigue. Pour éviter celle-ci, le compartiment « courant » du bac d'expérimentation est modifié. Deux chicanes sont ajoutées au premier et au deuxième tiers de la longueur totale, l'une sur la paroi droite, l'autre sur la gauche; des zones de calme relatif sont ainsi créées et l'animal peut temporairement s'y reposer. La vitesse du courant d'eau varie, selon le lieu, de 16,5 à 56 cm/s.

16 truites de 85 à 125 g, ♂ sexuellement évolués et ♀ généralement immatures, sont ainsi utilisées en novembre-décembre. La température de l'eau varie de 10 à 13° et ces poissons sont répartis dans les deux compartiments du bac d'expérimentation. Éclairement et durée quotidienne de nage sont semblables à ceux adoptés pour le groupe III.

Groupe IV. — 8 truites sont saignées après un séjour de 14 jours dans le bac d'eau calme.

Groupe V. — 8 truites sont sacrifiées après 14 jours de nage à contre-courant.

Le sang prélevé après section de la queue, est recueilli sur héparine, rapidement centrifugé et le plasma séparé. Les échantillons obtenus sur 2 à 5 truites sont réunis et les 17-hydroxycorticostéroïdes dosés par la méthode de Nelson et Samuels (8).

Les teneurs exprimées en microgrammes de 17-hydroxycorticostérone pour 100 cm³ de plasma sont réunies en un tableau.

La 17-hydroxycorticostéroïdémie moyenne de la Truite arc-en-ciel est de $4,7 \pm 1,10$ μg dans la série I et de $3,9 \pm 1,05$ dans la série II. Dans les premières heures de lutte à contre-courant, il est possible que le taux hormonal plasmatique soit déjà modifié ($6,7 \pm 2,34$ μg) mais la variation observée n'est pas statistiquement significative ($P \geq 0,4$). Par contre, la teneur est très nettement augmentée lorsque la période de nage est prolongée pendant 9 à 20 jours ($16,2 \pm 3,70$ μg) et la différence déterminée par le traitement est statistiquement très significative ($P \geq 0,001$).

Enfin, dans les expériences de la série I, l'accroissement de la teneur paraît tout particulièrement important lorsque les poissons sont fatigués par l'effort musculaire qu'ils ont fourni. De l'examen des résultats de la série II, il ressort que l'apparition de la fatigue semble nécessaire pour que la nage à contre-courant détermine une augmentation de la 17-hydroxycorticostéroïdémie. En effet, le plus souvent, les teneurs supérieures aux teneurs du plasma des truites témoins sont celles du milieu intérieur de poissons qui ont montré un jour ou deux avant le sacrifice des signes de défaillance : ils cessent périodiquement de lutter contre le courant d'eau et se trouvent alors entraînés vers l'aval.

Influence de l'agitation motrice sur la teneur en 17-hydroxycorticostéroïdes du plasma de Truite arc-en-ciel (Salmo gairdnerii Rich).

Série I.

Groupe I (Pas d'agitation motrice). Témoins du groupe II.	Groupe I (Pas d'agitation motrice). Témoins du groupe III.	Groupe II (Durée de la nage : égale ou inférieure à 24 h).	Groupe III (Durée de la nage : de 9 à 20 jours).
10,1 (5) (*)	4,6 (2)	12,2 (3)	36,4 (2) (†)
0,4 (4)	4,5 (2)	1,3 (3)	14,2 (2) (†)
5,8 (5)	3,4 (3)	10,6 (3)	20,2 (2) (†)
1,1 (5)	8,9 (2)	6,3 (2)	9,9 (2)
0,4 (3)	2,4 (3)	1,2 (2)	7,9 (2)
10,1 (3)	12,2 (3)		14,9 (2)
0,2 (5)			9,9 (2)
5,0 (3)			
Moyennes :			
4,1 ± 1,50 (**)	6,0 ± 1,63	6,7 ± 2,34	16,2 ± 3,70
4,7 ± 1,10			
P (***)		≥0,4	≥0,001

Série II.

Groupe IV (Durée du séjour en eau calme : 14 jours).	Groupe V (Durée de la nage : 14 jours).
5,2 (2)	1,5 (2)
5,0 (3)	5,4 (2)
1,9 (3)	1,9 (2)
	11,5 (2) (†)
Moyennes : 3,9 ± 1,05	5,1 ± 2,31
	P ≥0,3

(*) Entre parenthèses, le nombre de truites saignées pour le dosage.
(**) Erreur standard de la moyenne.
(***) P est calculé par rapport à la moyenne générale des témoins de la série.
(†) Ces truites sont fatiguées lorsqu'elles sont sacrifiées.

L'activité musculaire détermine une augmentation de la 17-hydroxycorticostéroïdémie chez l'Homme [9], [10], [11], [12], l'amplitude de la réponse paraissant liée à l'intensité de l'exercice effectué. Après une période de nage intense provoquée à l'aide d'un bâton, l'un de nous a signalé

l'apparition d'hypercorticostéroïdémie chez la Carpe [13] et, après une période de nage à contre-courant, nous rapportons ici une réaction du même ordre chez la Truite arc-en-ciel. Cependant, le taux plasmatique d'une hormone n'est qu'un reflet d'un équilibre établi dans l'organisme entre la secrétion glandulaire et les processus d'utilisation et de dégradation. Nous ignorons comment l'exercice musculaire agit sur ces derniers facteurs chez les Téléostéens. Toutefois, si nous étendons à ce groupe zoologique ce qui est établi chez les Mammifères — à savoir que l'utilisation périphérique des corticostéroïdes n'est pas modifiée [14] ou qu'elle est accrue par l'agitation motrice [9], [15] — il nous paraît logique d'admettre une activation du cortex surrénal ou de son homologue fonctionnel chez les Téléostéens, l'interrénal antérieur, activation qui détermine, au moins partiellement, l'apparition de l'hypercorticostéroïdémie et qui est consécutive à l'agitation motrice provoquée. Néanmoins, des facteurs autres que l'exercice musculaire peuvent déterminer la réponse glandulaire observée, en particulier des facteurs émotionnels, leur action stimulante sur le fonctionnement du cortex surrénal étant bien connue [15], [16], [17]. L'intervention de facteurs émotifs n'est pas exclue dans les essais faits sur la Carpe [13], mais dans l'expérimentation réalisée sur les Truites, elle semble devoir être de peu d'importance, et c'est dans des conditions voisines de celles trouvées par le jeune Saumon, lors de sa migration catadrome, que leur interrénal antérieur est stimulé. Au stade *smolt*, le Saumon nage en pleine eau, face au courant, et l'absence de repères visuels contribue sans doute à l'entraînement vers la mer [18] d'un animal plus ou moins fatigué par l'effort musculaire qu'il a fourni depuis le début de l'avalaison. On remarque en effet que, lorsqu'il parvient à proximité de repères visuels, une nage active parvient à stabiliser momentanément le poisson en un point déterminé de la rivière, mais, manifestation vraisemblable de fatigue, la lutte à contre-courant devient bientôt moins énergique et l'animal est entraîné vers l'aval.

De cet ensemble, il ressort que, chez le *smolt* capturé au printemps et en migration, tout comme chez la Truite arc-en-ciel mise dans un courant d'eau provoqué expérimentalement, une activation de l'interrénal antérieur semble déterminée par une phase d'agitation motrice, liée au comportement migratoire chez les premiers, aux conditions expérimentales chez les secondes; dans les deux cas, nos observations étant faites sur des poissons fatigués par l'intensité de l'effort fourni. Cependant, la teneur en 17-hydroxycorticostéroïdes du plasma du jeune Saumon, déjà beaucoup plus élevée que chez la Truite d'élevage chez le *parr* sédentaire (19,6 μg %) est très élevée chez le *smolt* en migration (85,5 μg %) [3], et des valeurs aussi fortes n'ont jamais été observées chez les Truites, même chez les poissons très fatigués [19]. Par ailleurs, les données histologiques permettent de préciser que, chez le *parr-smolt*, il existe déjà une légère activation de l'interrénal antérieur [4]. Ces constatations nous amènent à penser

que *l'agitation motrice n'est pas le seul facteur stimulant l'interrénal* du jeune Saumon. Les modifications de l'équilibre endocrinien liées à la smoltification en constituent sans doute un facteur primaire par rapport à l'agitation motrice.

Deux autres remarques sont en faveur de cette conception.

1° Chez les *parrs-smolts* de grande taille, capturés en hiver, et sédentaires par contrainte puisqu'ils sont restés depuis le printemps précédent dans un étang, nous avons trouvé une teneur en 17-hydroxycorticostéroïdes du sang caudal comparable à celle trouvée pour le plasma chez des *smolts* en migration capturés au printemps (92,5 μg pour 100 cm³). Ceci suggère que l'absence de la période d'agitation motrice n'empêche pas l'apparition de l'hypercorticostéroïdémie, cette activité musculaire ne fait sans doute qu'accélérer son apparition.

2° La stabulation n'entraîne pas une rapide diminution de la teneur hormonale plasmatique élevée du *smolt*. En effet, même après 14 jours de séjour dans un bassin, la teneur du plasma d'un groupe de *smolts* était encore de 119,7 μg pour 100 cm³. Par contre, chez la Carpe, l'hypercorticostéroïdémie consécutive à une nage forcée d'une demi-heure, persiste encore après 6 h de repos, mais elle a totalement disparu si celui-ci se prolonge 24 h ([20]).

En résumé, au cours de la *smoltification*, l'interrénal manifeste un début d'hyperfonctionnement. L'activité motrice accompagnant la migration accélère l'établissement de celui-ci et l'intensifie. Cependant, l'activation de la glande peut se maintenir un certain temps — du moins en eau douce — chez le *smolt*, après suppression du comportement migratoire, donc après une diminution considérable de l'activité motrice, et peut apparaître chez le *parr-smolt* contraint à la sédentarité.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) M. FONTAINE, *Biol. Rev.*, 29, 1954, p. 390.
(2) M. FONTAINE, *Analyse de l'instinct migrateur des Poissons* dans *L'instinct dans le comportement des animaux et de l'homme*, Masson, Paris, 1956, p. 151.
(3) M. FONTAINE et J. HATEY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 319.
(4) M. FONTAINE et M. OLIVEREAU, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 174; *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 161; M. OLIVEREAU, *Acta Endocrinol.*, 33, 1960, p. 142.
(5) F. A. HARTMAN et K. A. BROWNELL, *The Adrenal Gland*, Henry Kimpton, London, 1949, p. 259.
(6) Composition du régime Sarb : semoules et issues de blé, poisson, soya, composés vitaminés (vitamines A, D_3, B_1 et B_2), farine de luzerne.
(7) M. FONTAINE et J. LELOUP, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 343.
(8) D. H. NELSON et L. T. SAMUELS, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 12, 1952, p. 519.
(9) H. R. VON KÄGI, *Helv. Med. Acta*, 22, 1955, p. 258.
(10) J. CRABBE, A. RIONDEL et E. MACH, *Acta Endocrinol.*, 22, 1956, p. 119.
(11) E. ENGEL, *Rev. franç. Études clin. et biol.*, 3, 1958, p. 641.
(12) I. V. I. KALLIO et coll., cité par B. THOMASSON, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 11, 1959; suppl. 42.
(13) J. LELOUP-HATEY, *Comptes rendus*, 246, 1956, p. 1088.
(14) F. ULRICH et C. N. H. LONG, *Endocrinology*, 59, 1956, p. 170.

([15]) S. R. Hill, F. C. Goetz, H. M. Fox, B. J. Murawski, L. J. Krakauer, R. W. Reifenstein, S. J. Gray, W. J. Reddy, S. E. Hedberg, J. R. Saint-Marc et G. W. Thorn, *Arch. Int. Med.*, 97, 1956, p. 269.

([16]) J. W. Mason, J. V. Brady et M. Sidman, 60, 1957, p. 741.

([17]) A. M. Connell, J. Cooper et J. W. Redfearn, *Acta Endocrinol.*, 27, 1958, p. 179.

([18]) C. Pincher, *Angling*, 10, n° 51, p. 1448.

([19]) La teneur en corticostérone du plasma de ces divers poissons n'a pas encore été étudiée. En conséquence, des variations importantes du taux de cette hormone chez la Truite, après l'épreuve de la nage à contre-courant, ne sont pas exclues.

([20]) J. Leloup-Hatey, *J. Physiol.*, Paris, 1960 (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie du Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Luminescence moléculaire du benzène en solution étendue dans le cyclohexane à la température de l'azote liquide.* Note (*) de MM. CLAUDE COURPRON, ROBERT LOCHET, YVES MEYER et AUGUSTE ROUSSET.

Les spectres de luminescence (S → S et T → S) de C_6H_6 et de C_6D_6, obtenus à partir des solutions étendues dans le cyclohexane à 77° K, sont intenses et formés de bandes de vibration très fines. On en donne l'interprétation vibrationnelle.

1. E. V. Shpolsky et ses collaborateurs (¹) ont montré qu'à la température de l'azote liquide, avec certains dérivés aromatiques, en solutions étendues dans certains carbures paraffiniques, on obtenait des spectres d'absorption et de luminescence formés de raies fines. Ce procédé d'études n'est pas général; les spectres publiés par ces auteurs se réfèrent à un petit nombre de molécules complexes : naphtalène, pyrène, benzopyrène, coronène, anthraquinone; pour chacune d'elles il a fallu trouver un solvant convenable depuis le pentane-*n* jusqu'à l'octane-*n*, par exemple. Enfin si deux ou plusieurs solvants conviennent, le nombre et l'intervalle des composantes d'une même raie de vibration peuvent varier d'un solvant à l'autre : il y aurait plusieurs « sites » possibles pour la molécule du soluté dans le réseau cristallin du solvant.

2. Mme L. Pesteil et Mlle A. Ciais (²) ont étendu ce procédé d'étude à des molécules plus simples et montré l'influence de la concentration sur le nombre et la finesse des composantes. En opérant à la température de l'hydrogène liquide, Mme L. Pesteil (³) a augmenté la finesse des raies des spectres de fluorescence des naphtalènes H et D en solution dans le pentane-*n*; chacune des raies de vibration est double, tandis qu'à 77° K nous n'avions observé qu'un élargissement dissymétrique.

3. Nous avons obtenu à 77° K avec le benzène C_6H_6 et son dérivé hexadeutéré C_6D_6 des spectres de luminescence très intenses et formés de raies très fines en utilisant comme solvant le cyclohexane. La finesse des bandes est comparable à celle obtenue par A. Zmerli (⁴) avec les cristaux purs à la température de 20° K (⁵).

La figure 1 est relative à la transition S → S; la figure 2 à la transition T → S; pour chaque composé, C_6H_6 et C_6D_6, les spectres T → S et S → S ont été obtenus simultanément au spectrographe Hilger médium avec une pose de 30 mn et une solution de concentration 10^{-3} g/cm³.

4. *Interprétation vibrationnelle des spectres de luminescence :*

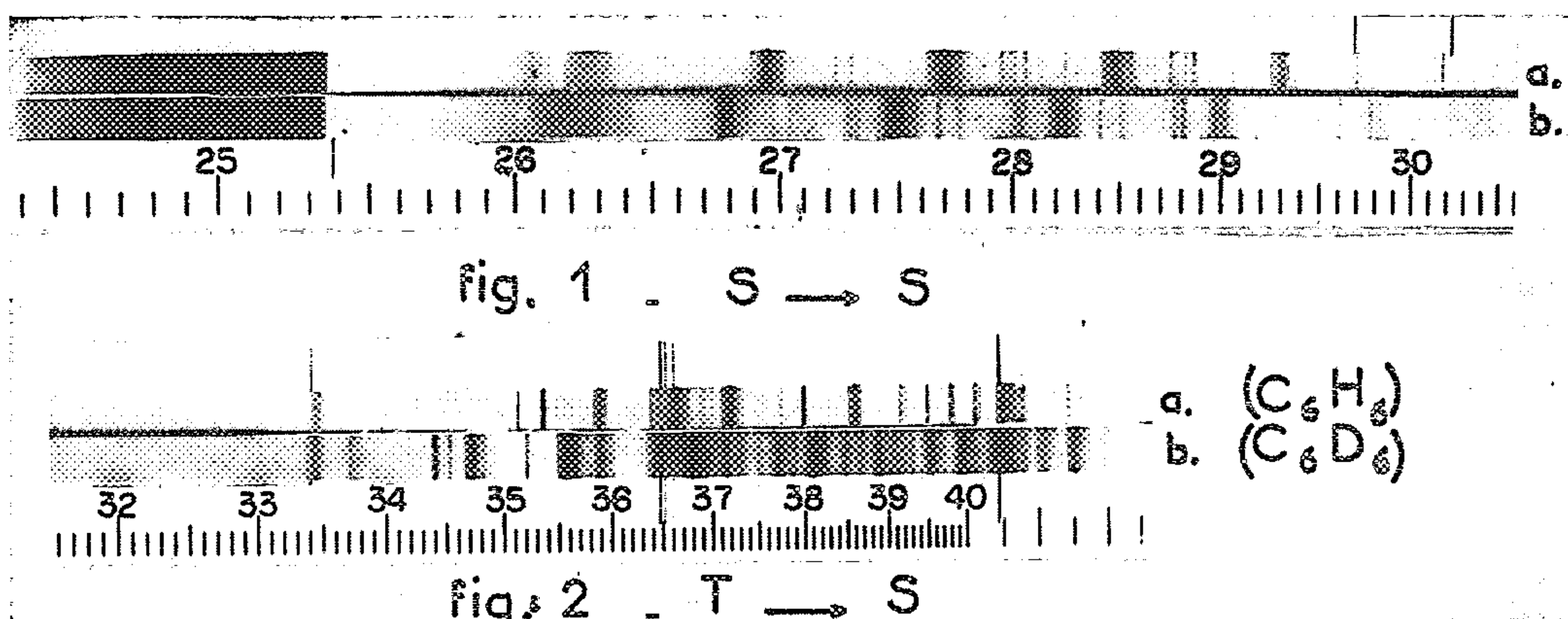
1° C_6H_6 (S → S) (*fig.* 1 *a*). — La structure est dominée par les cinq fortes raies de la progression $606\,(\varepsilon_g^+) + 992\,(\alpha_{1g}) \times n$ avec $n = 0, 1, 2, 3, 4$) (⁶). La transition électronique correspondante $B_{2u} \rightarrow A_{1g}$ est interdite pour la bande (0, 0) mais permise si l'on atteint un niveau de vibration ε_g^+ de l'état fondamental, comme 606. Aux autres fréquences ε_g^-, soit 1177 et 1585, correspondent également des progressions de faible

intensité de raison 992. On trouve deux autres progressions de même raison 992 et de faible intensité, à partir de raies dont la fréquence peut s'expliquer par une combinaison de fréquences fondamentales dont le produit des symétries est ε_g^+ :

$$1077 \simeq 405(\varepsilon_u^-) + 671(\alpha_{2u}); \qquad 1542 \simeq 705(\beta_{2g}) + 849(\varepsilon_g^-).$$

Enfin on trouve la progression interdite 992 *n*.

2° C_6D_6 (S → S) (*fig.* 1 *b*). — Ici les progressions ont pour raison la fréquence 945 de la vibration α_{1g}. La plus intense est encore 578 (ε_g^+) + 945*n*.



D'autres progressions, de même raison 945 mais d'intensités beaucoup plus faibles ont pour origine soit une oscillation fondamentale du type ε_g^+, soit une harmonique ou une combinaison dont le produit des symétries est encore du type ε_g^+ :

$$578(\varepsilon_g^+); \qquad 704 \simeq 2 \times 352(\varepsilon_u^-); \qquad 840 \simeq 352(\varepsilon_u^+) + 496(\alpha_{2u});$$
$$1265 \simeq 663(\varepsilon_g^-) + 599(\beta_{2g}); \qquad 1285 \simeq 704(\varepsilon_g^+) + 578(\varepsilon_g^+); \qquad 1446 \simeq 579(\varepsilon_g^+) + 868(\varepsilon_g^+).$$

Enfin on trouve la progression interdite $n.945$ (α_{1g}).

3° C_6D_6 (T → S) (*fig.* 2 *a*). — La raie (0, 0) paraît faiblement en 29 430 cm^{-1}. C'est la progression 1585 (ε_g^+) + 992 *n* qui est la plus intense; viennent ensuite la progression 1177 (ε_g^+) + 992, avec une intensité moitié et enfin la progression interdite, 992 *n*, beaucoup plus faible. Au-delà de $n = 3$, on obtient quelques fortes raies, d'intensités comparables, et dont la fréquence satisfait à la relation $1585\,m + 1177\,m' + 992\,m''$ où m, m' et m'' ont des valeurs entières simples.

Cette interprétation est en bon accord avec celle donnée par H. Shull [7] dans les cas des bandes T → S relativement larges et de faible intensité qu'il a obtenues sur le benzène en solution vitreuse (E. P. A.) à 77° K.

4° C_6D_6 (T → S) (*fig.* 2 *b*). — L'aspect des spectres T → S est différent quand on passe de C_6H_6 à C_6D_6 et cependant ce sont des progressions rigoureusement homologues qu'on observe dans les deux cas, mais comme

les raisons des progressions sont respectivement 992 et 945 cm^{-1}, des raies correspondantes finissent par occuper des positions relatives très différentes. On y trouve, par ordre d'intensités décroissantes, les progressions 1556 (ε_g^-) + 945 *n*; 867 (ε_g^+) + 945 *n* et 945 *n*. Encore ici, au-delà de $n = 3$ on peut rendre compte des raies intenses de grande longueur d'onde par des combinaisons des fréquences 1556, 867 et 945 cm^{-1}.

Ainsi pour C_6H_6, comme pour C_6D_6, ce ne sont pas les mêmes oscillations fondamentales qui interviennent pour fixer les raies origines des différentes progressions.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) E. V. Shpolsky, *Optique et Spectroscopie*, 4, 1958, p. 620; E. V. Shpolsky et L. A. Klimova, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 23; T. N. Bolotnikva, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 29.

(2) Mlle A. Ciais et Mme L. Pesteil, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311; Mme L. Pesteil et Mlle A. Ciais, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 528.

(3) Mme L. Pesteil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 497.

(4) A. Zmerli, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 387.

(5) En immergeant brusquement la solution dans l'azote liquide, on obtient des spectres composés de doublets distants d'environ 70 cm^{-1} en $S \rightarrow S$ et 35 cm^{-1} en $T \rightarrow S$.

(6) La position de la bande (0, 0) a pu cependant être déterminée par l'étude des raies fines d'absorption qu'on voit se détacher sur le fond du spectre d'excitation.

(7) H. Shull, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 296.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Laboratoire d'Optique moléculaire.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Méthodes d'approximations successives en arithmétique élémentaire.* Note de M. **Jean-Pierre Bauer**, présentée par M. René Garnier.

1. Les entiers considérés sont les entiers rationnels, positifs, nuls ou négatifs.

Les entiers $\alpha_a, \ldots, l(s)$, qui ne sont multiples d'aucun des λ entiers $a, \ldots, l$ donnés (supérieurs à 1), ordonnés suivant leurs valeurs croissantes, constituent la suite ou sériale $\alpha_a, \ldots, l$ illimitée dans les deux sens.

$\alpha(s)$ désigne le terme de rang s dans cette suite $[\alpha(1) = 1]$.

Symétriquement, $\beta_a, \ldots, l$ est la sériale des entiers multiples d'un ou de plusieurs des entiers $a, \ldots, l$ ordonnés suivant leurs valeurs croissantes. $\beta(r)$ désigne le terme de rang r $[\beta(0) = 0]$.

Nous calculons $\alpha(s)$ en fonction de s et $\beta(r)$ en fonction de r.

2. $\Gamma_{e, \ldots, j}$ désigne le plus petit commun multiple des entiers $e, \ldots, j$ $(\Gamma_e = e)$. Les p. p. c. m. Γ de 1, 2, ..., ou λ entiers pris parmi les entiers donnés $a, b, \ldots, l$ constituent un ensemble de $2^\lambda - 1$ entiers. Pour une fonction $F(\Gamma)$, dont l'argument Γ prend ses valeurs dans cet ensemble, nous écrirons

$$\Sigma F(\Gamma) = F(a) + \ldots + F(l) - F(\Gamma_{a,b}) - \ldots - F(\Gamma_{k,l}) + \ldots + (-1)^{\lambda+1} F(\Gamma_{a,\ldots,l})$$

$[A/B]$ désigne le plus grand entier inférieur ou égal au quotient A/B.

$\Xi(N)$ et $\Psi(N)$ désignent respectivement les rangs du plus grand terme de β et du plus grand terme de α inférieur ou égal à N (N entier quelconque).

Ces fonctions vérifient les identités

$$\Xi(N) + \Psi(N) = N, \tag{1}$$

$$\Xi(N) = \Sigma\left[\frac{N}{\Gamma}\right]. \tag{2}$$

Les fonctions $\alpha(s)$ et $\beta(r)$ vérifient les relations fonctionnelles

$$\left\{\begin{array}{ll} \alpha(s+\mathcal{F}) = \alpha(s) + \Gamma_{a,\ldots,l}, & \mathcal{F} = \Psi(\Gamma_{a,\ldots,l}), \\ \beta(r+\mathcal{G}) = \beta(r) + \Gamma_{a,\ldots,l}, & \mathcal{G} = \Xi(\Gamma_{a,\ldots,l}). \end{array}\right. \tag{3}$$

3. D'après l'identité (1), l'entier $N = \alpha(s)$ vérifie la relation

$$s + \Xi(N) = N. \tag{4}$$

Appliquons à cette relation la méthode des approximations successives,

à partir d'un entier arbitraire $\Phi_0 = X$, en posant

$$\Phi_{i+1} = s + \Xi(\Phi_i).$$

Ces approximations Φ_i convergent vers $\alpha(s)$ si $X \leqq \alpha(s)$ et vers $\alpha(s+1) - 1$ si $X \geqq \alpha(s+1) - 1$, puis restent invariables lorsque i croît. Pour $\alpha(s) \leqq X \leqq \alpha(s+1) - 1$, toutes les approximations Φ_i sont égales.

4. Le calcul des approximations successives Φ_i nécessite de nombreuses opérations. Elles peuvent être abrégées de la façon suivante.

Choisissons $\Phi_0 = s$. Calculons successivement les entiers

$$\rho_{i+1,\Gamma} = \rho_{i,\Gamma} - \Gamma\left[\frac{\rho_{i,\Gamma}}{\Gamma}\right] + \Sigma\left[\frac{\rho_{i,\Gamma}}{\Gamma}\right]$$

avec

$$\rho_{0,\Gamma} = s.$$

L'approximation Φ_i est égale à la somme

$$\Phi_i = s + \Sigma\left[\frac{s}{\Gamma}\right] + \Sigma\left[\frac{\rho_{1,\Gamma}}{\Gamma}\right] + \ldots + \Sigma\left[\frac{\rho_{i-1,\Gamma}}{\Gamma}\right].$$

5. La relation (4) peut encore s'écrire

(5) $$N = s + \Sigma\rho_\Gamma,$$

en posant

$$\rho_\Gamma = \left[\frac{N}{\Gamma}\right].$$

Désignons par $\Sigma' F(\Gamma)$ la différence $\Sigma F(\Gamma) - F(\Gamma)$. Pour $N = \alpha(s)$, les entiers ρ_Γ vérifient le système de relations

(6) $$\rho_\Gamma = \left[\frac{s - 1 + \Sigma'\rho_\Gamma}{\Gamma - 1}\right]$$

qui a une solution unique et qui caractérise par suite les entiers ρ_Γ, relatifs à $\alpha(s)$.

Appliquons la méthode des approximations successives à ce système (6), à partir d'entiers arbitraires $\rho'_{0,\Gamma}$, en posant

$$\rho'_{n,\Gamma} = \left[\frac{s - 1 + \Sigma'\rho'_{n-1,\Gamma}}{\Gamma - 1}\right].$$

Si l'ensemble des entiers de base $a, b, \ldots, l$ ne contient qu'un entier a, nous obtenons la formule

$$\rho_a = \left[\frac{s - 1}{a - 1}\right].$$

Si l'ensemble de base contient deux entiers a, b et si les entiers s et $\rho'_{0,\Gamma}$ vérifient les inégalités

$$0 < s \leqq \mathcal{F}, \qquad 0 \leqq \rho'_{0,\Gamma} \leqq \rho_\Gamma,$$

les approximations successives convergent vers ρ_Γ. Si s ne vérifie pas l'inégalité

$$0 < s \leqq \mathcal{F},$$

nous pouvons utiliser la relation fonctionnelle (3) et faire le calcul en remplaçant s par le reste de sa division par $\mathcal{F}$.

6. Le calcul des approximations successives $\rho'_{n,\Gamma}$ peut être abrégé de la façon suivante. Choisissons $\rho'_{0,\Gamma} = s$ et calculons les entiers

$$\rho_{i+1,\Gamma} = \rho_{i,\Gamma} - (\Gamma - 1)\left[\frac{\rho_{i,\Gamma} - 1}{\Gamma - 1}\right] + \Sigma'\left[\frac{\rho_{i,\Gamma} - 1}{\Gamma - 1}\right] \quad \text{avec} \quad \rho_{0,\Gamma} = s.$$

L'approximation $\rho'_{n,\Gamma}$ est aussi égale à la somme

$$\rho'_{n,\Gamma} = \left[\frac{s - 1}{\Gamma - 1}\right] + \left[\frac{\rho_{1,\Gamma} - 1}{\Gamma - 1}\right] + \ldots + \left[\frac{\rho_{n-1,\Gamma} - 1}{\Gamma - 1}\right].$$

7. L'entier $T = \beta(r)$ vérifie la relation

$$(7) \qquad T = r + \Psi(T).$$

La fonction $\Psi(T)$ est définie par

$$\Psi(T) = T - \Sigma\left[\frac{T}{\Gamma}\right].$$

Appliquons à la relation (7) la méthode des approximations successives, à partir d'un entier arbitraire $\Theta_0 = X$, en posant

$$\Theta_i = r + \Psi(\Theta_{i-1}).$$

Les approximations successives Θ_i convergent vers $\beta(r)$ si $X \leqq \beta(r)$ et vers $\beta(r+1) - 1$ si $X \geqq \beta(r+1) - 1$.

Le calcul des approximations Θ_i peut être abrégé de la façon suivante. Choisissons $\Theta_0 = r$ et calculons successivement les entiers :

$$\rho_{i+1,\Gamma} = \rho_{i,\Gamma} - \Gamma\left[\frac{\rho_{i,\Gamma}}{\Gamma}\right] + r - \Sigma\left[\frac{\rho_{0,\Gamma}}{\Gamma}\right] - \Sigma\left[\frac{\rho_{1,\Gamma}}{\Gamma}\right] - \ldots - \Sigma\left[\frac{\rho_{i,\Gamma}}{\Gamma}\right] \quad \text{avec} \quad \rho_{0,\Gamma} = r.$$

L'approximation Θ_i est aussi égale à la somme

$$\Theta_i = (i+1)r - i\Sigma\left[\frac{\rho_{0,\Gamma}}{\Gamma}\right] - (i-1)\Sigma\left[\frac{\rho_{1,\Gamma}}{\Gamma}\right] - \ldots - \Sigma\left[\frac{\rho_{i-1,\Gamma}}{\Gamma}\right].$$

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Méthode d'intégration numérique de l'équation intégrale de Volterra de seconde espèce.* Note (*) de M. **Pierre Pouzet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Considérons l'équation de Volterra :

$$\varphi(x) = f(x) + \int_{x_0}^{x} G[x, s, \varphi(s)]\, ds,$$

où f et G sont des fonctions régulières données.

Comme suite aux Notes de MM. Aparo et Oulès [1], [2], nous nous proposons de donner des formules d'intégration numérique permettant d'obtenir les valeurs de φ pour les abscisses x_0, $x_0 + h$, ..., $x_0 + nh$, ... et inspirées de celles de Runge Kutta pour les équations différentielles.

1. *Formules pour passer de x_0 à $x_0 + h$.* — Nous introduisons les abscisses intermédiaires $x_0 + \theta_j h$ avec

$$\theta_0 < \theta_1 \leqq \theta_2 \leqq \ldots \leqq \theta_q, \qquad \theta_0 = 0, \qquad \theta_q = 1$$

et nous posons

$$\varphi_0(x_0) = f(x_0),$$

$$\varphi_\alpha(x_0) = f(x_0 + \theta_\alpha h) + h \sum_{\beta=0}^{\alpha-1} A_{\alpha\beta}\, G[x_0 + \theta_\alpha h,\ x_0 + \theta_\beta h,\ \varphi_\beta(x_0)]$$

$$\text{pour} \quad \alpha = 1, 2, \ldots, q, \qquad \text{avec} \quad \sum_{\beta=0}^{\alpha-1} A_{\alpha\beta} = \theta_\alpha,$$

de sorte que $\varphi_q(x_0)$ soit une approximation de $\varphi(x_0 + h)$.

En écrivant les conditions nécessaires pour que le développement de Taylor par rapport à h au voisinage de x_0 de $\varphi_q(x_0)$ coïncide avec celui de $\varphi(x_0 + h)$ jusqu'à l'ordre le plus élevé possible, on obtient, pour les cas $q = 1, 2, 3, 4, 5$ les mêmes résultats et les mêmes expressions des $A_{\alpha\beta}$ que ceux de la méthode classique de Runge Kutta pour les équations différentielles. Nous utilisons les mêmes notations que M. Kuntzmann [3]. Les discussions relatives au choix des θ_i pour minimiser l'erreur sur un pas sont valables.

2. *Formules pour passer de x_p à x_{p+1} ($p \geqq 1$).* — On a

$$(1) \quad \varphi(x) = F_p(x) + \int_{x_p}^{x} G[x, s, \varphi(s)]\, ds \qquad \text{avec} \quad F_p(x) = f(x) + \int_{x_0}^{x_p} G[x, s, \varphi(s)]\, ds.$$

Si l'on connaît $F_p(x)$, on opère avec l'équation (1) comme au paragraphe 1. On a la relation de récurrence

$$F_p(x) = F_{p-1}(x) + \int_{x_{p-1}}^{x_p} G[x, s, \varphi(s)]\, ds, \qquad \text{avec} \quad F_0(x) = f(x).$$

L'intégrale du second membre s'écrit

$$h\int_0^1 G[x,\ x_{p-1}+uh,\ \varphi(x_{p-1}+uh)]\,du$$

qui pour x fixé, est de la forme

$$(2)\qquad h\int_0^1 H(x_{p-1}+uh)\,du.$$

Nous l'exprimerons par une somme de la forme

$$(3)\qquad h\sum_{\beta=0}^{q'} B_\beta\, H(x_{p-1}+\theta_\beta h)\qquad \text{avec}\quad q'\leqq q,$$

où les θ_β sont ceux choisis au paragraphe 1, les B_β étant déterminés pour que les développements de Taylor au voisinage de x_{p-1} de (2) et (3) coïncident à l'ordre le plus élevé possible. Leur calcul ne présente aucune difficulté.

Les formules d'intégration sont donc les suivantes :

$$\varphi_\alpha(x_p)=F_p(x_p+\theta_\alpha h)+h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} A_{\alpha\beta}\, G[x_p+\theta_\alpha h,\ x_p+\theta_\beta h,\ \varphi_\beta(x_p)]\qquad \text{pour}\quad \alpha=1, 2, \ldots, q,$$

avec

$$\varphi_0(x_p)=\varphi_q(x_{p-1})\qquad \text{pour}\quad p\geqq 1,$$

où

$$F_p(x)=F_{p-1}(x)+h\sum_{\beta=0}^{q'} B_\beta\, G[x,\ x_{p-1}+\theta_\beta h,\ \varphi_\beta(x_{p-1})]\quad (q'\leqq q),\qquad \text{avec}\quad F_0(x)=f(x).$$

où les $A_{\alpha\beta}$ et B_β sont déterminés comme l'on sait.

Dans une prochaine publication nous exposerons l'extension de cette méthode aux équations intégrodifférentielles du type Volterra.

(*) Séance du 4 avril 1960.

(1) ENZO APARO, *Sulla risoluzione numerica delle equazioni integrali di Volterra di seconda specie*; *Instituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo*, Roma, 1957.

(2) H. OULÈS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 964 et 1433.

(3) J. KUNTZMANN, *Chiffres*, 2, 1959, p. 21-26. Deux formules optimales du type de Runge-Kutta.

MÉCANIQUE. — *Sur l'interaction des oscillations non-linéaires.* Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'équation différentielle (e.d. pour abréger)

(A) $$\ddot{x} + e(x^2 - 1)\dot{x} + [1 + (a - cx^2)\cos 2t]x = 0 \quad (a,\ c,\ e \text{ étant petits})$$

a été étudiée partiellement dans une Note précédente ([1]) mais il est utile de reprendre cette étude pour obtenir quelques conclusions plus générales.

Le système stroboscopique correspondant à (A) est

(B) $$\begin{cases} \dfrac{d\rho}{d\tau} = \dfrac{1}{4}[E(\rho - 4) + (2A - C\rho)\sin 2\varphi] = R(\rho, \varphi); \\ \dfrac{d\varphi}{d\tau} = \dfrac{1}{4}(A - C\rho)\cos 2\varphi = \Phi(\rho, \varphi) \end{cases}$$

où $\rho = r^2 = x^2 + \dot{x}^2 = x^2 + y^2$; $x = r\cos\psi$; $y = r\,\mathrm{Sin}\,\psi$; $\psi = \mathrm{arc\,tg}(y/x)$ et φ est la variation de ψ après une période 2π ; $A = a/\mu$, $C = c/\mu$ et $E = e/\mu$ où μ est le paramètre de séries en ρ et en ψ par lesquelles on intègre (B) par approximations successives; dans la suite on suppose que μ est petit et l'on étudie seulement la première approximation.

Si l'on envisage (A) comme représentant un oscillateur, il est clair que ρ est l'énergie emmagasinée dans l'oscillation (à une constante près).

Le problème se rapporte ainsi à l'interaction de deux oscillateurs non linéaires : celui de Van der Pol (si $a = c = 0$) et l'oscillateur paramétrique (si $e = 0$).

Le problème revient à la détermination de points singuliers (p.s.) de (B) ainsi que leur stabilité.

Remarquons que (B) est le système autonome, tandis que (A) ne l'est pas, mais il existe une relation simple permettant d'établir la configuration topologique de solutions de (A) [le plan (ψ)] si l'on connaît la distribution de p.s. de (B) [le plan stroboscopique (φ)]. En effet dans la première approximation, l'amplitude ρ_0 du p.s. de (B) est caractérisée par une trajectoire circulaire de rayon ρ_0 dans le plan (ψ) avec l'origine comme centre.

La première partie du problème concernant les p.s. dans (φ), — le plan stroboscopique — est simple; on voit de suite que (B) a trois p.s.; les deux premiers sont

(C) $$\rho_{01} = \frac{2(A - 2E)}{C - E}; \qquad \sin 2\varphi_0 = +1; \qquad \rho_{02} = \frac{2(A + 2E)}{C + E}; \qquad \sin 2\varphi_0 = -1.$$

Le troisième p.s. est $\rho_{03} = A/C$ avec φ_{03} correspondant, mais ce p.s. n'existe pas comme on le verra dans la suite.

Les équations aux variations de (B) aboutissent à l'équation caracté-

ristique

(D) $$S^2 + \frac{1}{2}(2-\rho)S - \frac{1}{4}Q = 0,$$

où

(E) $$Q = (A - C\rho)\sin 2\varphi[(A - C\rho)\sin 2\varphi - E(2-\rho)] - \frac{1}{2}C\rho(2A - C\rho)\cos^2 2\varphi.$$

Il est clair que le cas où $Q > 0$ est à rejeter car le col n'est pas admissible dans la transformation stroboscopique; c'est pour cette raison que ρ_{03} est à rejeter. Par conséquent, dans tous les cas on doit avoir $Q < 0$ et la stabilité (instabilité) de p.s. est régie par la seule condition $2-\rho_0 > 0$ ($2-\rho_0 < 0$).

On a ainsi dans le plan (ψ) deux cercles concentriques de rayons ρ_{01} et ρ_{02} en sorte que les deux configurations possibles sont : soit ISI, soit SIS dans les notations d'une Note précédente ([2]), les cas particuliers : IS ou bien SI, y compris.

Prenons, par exemple : ISI, avec la condition $\rho_{01} < \rho_{02}$; cela veut dire que l'état de repos est instable; le cycle ρ_{01} est stable et ρ_{02}, instable. En outre, nous supposerons que A, C, E (ou bien *a*, *c*, *e*) sont positifs; en d'autres mots, nous envisageons le cas où le point paramétrique se trouve dans le premier octant de l'espace (A, C, E).

Pour pouvoir réaliser la configuration ISI il faut pouvoir satisfaire à un nombre de conditions, à savoir : (1) l'état de repos (c'est-à-dire $\rho \cong 0$) doit être instable; de (B) on trouve la condition en question : $A > 2E$; (2) ρ_{01} doit être positif, d'où la condition : $C > E$, compte tenu de (1); (3) $\rho_{01} < \rho_{02}$ mène à la condition : $C > A/2$; (4) ρ_{01} doit être stable, d'où $C > A - E$ et, finalement, (5) la condition $Q < 0$ se réduit à la condition $C > AE/(4E - A)$ qui est triviale si $A > 4E$, ce que nous supposerons. En omettant quelques calculs intermédiaires (établissement d'inégalités majorantes. etc.) on aboutit à deux conditions

(F) $$A > 4E; \quad C > A - E$$

qui représentent une région R dans l'espace (A, C, E). Si le point paramétrique de (A) se trouve dans R, la configuration topologique stable IS existe, ρ_{01} et φ_{01} étant donnés par (C).

Pour voir si l'on peut compléter cette configuration pour obtenir ISI, il faut, en gardant les conditions précédentes, ajouter une autre, notamment : le cycle ρ_{02} est instable. Un calcul analogue montre que cela est impossible. Par conséquent, on peut obtenir : IS dans R mais non ISI.

Comme il y a encore sept autres octants à étudier plus les possibilités de SIS ainsi que $\rho_{01} > \rho_{02}$, on voit qu'il y a en tout 32 cas à étudier pour faire une étude complète.

En résumé, l'espace paramétrique (A, C, E) contient un nombre de régions R dans lesquelles les régimes périodiques stables sont possibles; en dehors de ces régions, ces régimes n'existent pas. Les régimes pério-

diques aux configurations simples (IS ou SI) sont plus probables que les configurations complexes (ISI ou SIS).

Une conclusion simple résulte directement de (D) : si $\rho_0 > 2$, le régime est toujours instable. Or, pour l'oscillateur de Van der Pol on a toujours $\rho_0 = 4$ (ou bien $r_0 = 2$). Par conséquent, le couplage de deux oscillateurs à la façon indiquée par (A) n'est pas caractérisé par l'addition d'énergies de chaque oscillateur (sans couplage) mais, au contraire, l'oscillateur paramétrique diminue par son couplage l'énergie de l'oscillateur de Van der Pol s'il était seul.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 292.

(2) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1508.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur la nécessité de trois actions physiques indépendantes pour justifier l'existence de trois termes complémentaires dans les équations du premier ordre.* Note (*) de M. **Pierre Boillet**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'action de création ou d'annihilation de matière fictivement accomplie par la source secondaire ne peut, en général, justifier l'introduction que d'un terme complémentaire : celui figurant dans l'équation de dilatation.

Dans une Note récente on a établi que le terme complémentaire B qu'on introduit dans l'équation de la torsion correspond à une action de relâchement des forces de liaison entre les atomes. Nous nous proposons de montrer ici que la création de matière qui est associée au terme A complétant l'équation de la dilatation du système I de la dite Note ne peut, en général, justifier l'introduction de B et que, par suite, trois actions physiques indépendantes sont indispensables pour réaliser les sources secondaires d'Huygens.

Effets produits par l'introduction d'atomes intersticiels. — Soit $\vec{\delta}(x, y, z)$ un champ de vecteurs continu/(xyz) et M_i (x_i, y_i, z_i) l'ensemble de N points $M_1, M_2, \ldots, M_N$.

Supposons que M_i sont les positions des atomes A_i d'un solide dans un état normal (état 1).

Appelons état 2 celui dans lequel tout atome A_i a effectué à partir de M_i le déplacement $\vec{\delta}(x_i, y_i, z_i)$. La dilatation et la torsion relatives à cet état 2 sont respectivement :

$$\theta = \operatorname{div}\delta, \qquad T = \frac{1}{2}\operatorname{rot}\delta.$$

Les atomes A_i étant maintenus fixes dans les positions de l'état 2, introduisons des atomes $B_1, \ldots, B_j, \ldots, B_M$ en des points arbitraires. L'état 3 ainsi réalisé pour le solide ne peut être maintenu qu'en appliquant aux atomes A_i et B_j des forces extérieures convenables.

Ceci étant, libérons les contraintes extérieures permettant l'état 3. Les atomes A_i vont effectuer un nouveau déplacement $-\vec{\delta}'_i$ et les atomes B_i vont effectuer $-\vec{d}'_j$. Dans l'état du solide ainsi obtenu (état 4) les atomes sont de nouveau sans contrainte, mais, de ce que des atomes B existent, en plus des atomes A, ceux-ci ne sont pas revenus à leurs positions de l'état 1.

Posons

$$\Delta_i = \delta_i - \delta'_i. \tag{1}$$

Puisque le solide est isotrope et les intersticiels introduits en densité uniforme, la transformation 1 → 4 est, en moyenne, une dilatation pure.

Les atomes A_i s'écartant les uns des autres d'une longueur à peu près proportionnelle à leur distance initiale et la direction de la droite qui les joint étant à peu près inchangée. C'est dire que si $\Delta(x, y, z)$ est le champ continu qui représente la dilatation pure moyenne et pour lequel

$$\operatorname{div}\Delta \neq 0, \qquad \operatorname{rot}\Delta = 0,$$

on peut poser

$$\vec{\Delta}_i = \vec{\Delta}(x_i, y_i, z_i) + \vec{\alpha}_i$$

avec $\sum_i \alpha_i = 0$ pour les atomes d'un domaine en comportant un assez grand nombre.

D'après (1) on peut donc poser

$$(2) \qquad \delta'_i = \delta_i - \Delta_i = \delta(x_i, y_i, z_i) - \Delta(x_i, y_i, z_i) - \alpha_i = \delta'(x_i, y_i, z_i) - \alpha_i.$$

De même, les déplacements $-d'_j$ des atomes B_j sont voisins de $-\delta'(x_j, y_j, z_j)$, le point M_j étant la situation de B_j dans l'état 4 et l'on peut poser en moyenne

$$d'_j = \delta'(x_j, y_j, z_j) + \beta_j,$$

avec $\sum \beta_j = 0$ pour l'ensemble des atomes B d'un domaine qui en comprend un grand nombre.

Il en résulte que, dans l'état 3, la dilatation qui compte pour tous les effets dynamiques est

$$\theta' = \operatorname{div}\delta' \doteq \operatorname{div}\delta - \operatorname{div}\Delta$$

et les équations du premier ordre sont

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \varphi + c'^2 \operatorname{grad}\theta - 2c''^2 \operatorname{rot} T,$$

$$\frac{\partial \theta'}{\partial t} = \operatorname{div} V - \frac{\partial}{\partial t}(\operatorname{div}\Delta) = \operatorname{div} V - A, \qquad \text{avec} \quad A = +\frac{\partial}{\partial t}(\operatorname{div}\Delta),$$

$$\frac{\partial T'}{\partial t} = \frac{1}{2}\operatorname{rot} V,$$

système qui montre que la création de matière explique la source A mais ne justifie pas la source B en général.

On voit par ce résultat et ceux de la Note précédente que les trois termes $AB\varphi$ introduits dans le système I de cette Note correspondent à trois actions physiques indépendantes : une création de matière, une fluidification, un champ de forces.

(*) Séance du 20 avril 1960.

ÉLASTICITÉ. — *Répartition des contraintes dans une bande ou dans un rectangle.* Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

La répartition des contraintes dans une bande est calculée. Le principe d'une généralisation au calcul de la répartition dans un rectangle est indiqué.

1. Une bande élastique est comprise entre les droites sur lesquelles z ou $z-(i/2)$ sont réels, dites ci-après première et seconde frontières. La fonction biharmonique complexe L, déterminée par

$$4\pi L_{\zeta}=[\alpha+i\beta-\varepsilon(\alpha-i\beta)]\ln[\operatorname{sh}\pi\zeta]-\varepsilon(\alpha+i\beta)\pi\zeta\coth\pi\zeta$$

définit une fonction de contraintes φ par

$$4\pi\varphi_z=(\alpha-i\beta)\ln\frac{\operatorname{sh}\pi\bar{z}}{\operatorname{sh}\pi z}+(\alpha+i\beta)(\bar{z}-z)\pi\coth\pi z.$$

2. Sur la première frontière où $\bar{z}=z$, la fonction φ_z est nulle pour $z>0$ et égale à $-(1/2)(\alpha-i\beta)$ pour $z<0$. Cette frontière n'est soumise à distance finie qu'à une force concentrée à l'origine dont l'intensité est le produit par $-2i$ de la variation de $\varphi_{\bar{z}}$ autour de l'origine, soit $\alpha+i\beta$.

3. Sur la seconde frontière, où $z=(i/2)+\lambda$, avec λ réel, le premier terme de φ_z est la constante $-(i/4)(\alpha-i\beta)$ et le second terme prend la valeur $-(i/4)(\alpha+i\beta)\operatorname{th}\pi\lambda$. Par conséquent, la force $(N+iT)\,d\lambda$ qui s'exerce sur l'élément $d\lambda$ vers la bande est

$$(N+iT)\,d\lambda=-2i\,d(\varphi\bar{z})=\frac{\pi(\alpha-i\beta)}{2\operatorname{ch}^2\pi\lambda}\,d\lambda=(\alpha-i\beta)F_1(\lambda)\,d\lambda.$$

4. La solution particulière ci-dessus permet de définir la solution élémentaire correspondant à une force $\alpha+i\beta$ concentrée à l'origine et équilibrée par des forces aux infinis.

Une répartition de solutions particulières, sur la seconde frontière, avec l'intensité $(\alpha-i\beta)F_1\,d\lambda$, annule en effet les contraintes sur cette frontière mais induit une répartition de forces sur la première frontière avec l'intensité $-(\alpha+i\beta)F_2(\lambda)\,d\lambda$ où

$$F_2(\lambda)=\int_{-\infty}^{\infty}F_1(\lambda-\lambda_0)F_1(\lambda_0)\,d\lambda_0=\pi\frac{\pi\lambda\coth\pi\lambda-1}{\operatorname{sh}^2\pi\lambda}.$$

La répétition du procédé conduit à superposer sur les frontières des répartitions de forces proportionnelles à

$$F_{n+1}(\lambda)=\int_{-\infty}^{\infty}F_n(\lambda-\lambda_0)F_1(\lambda_0)\,d\lambda_0.$$

Après $2p+1$ opérations, les forces à distances finies sur la seconde frontière sont nulles mais les forces auxiliaires réparties sont $(\alpha - i\beta)\, H_{2p+1}(\lambda)\, d\lambda$ avec

$$H_{2p+1}(\lambda) = \sum_{n=0}^{n=p} F_{2n+1}(\lambda).$$

Les forces sur la première frontière sont la force concentrée à l'origine $\alpha + i\beta$ et les forces réparties $-(\alpha + i\beta)\, F_{2p+2}(\lambda)\, d\lambda$ mais les forces auxiliaires réparties sont $(\alpha + i\beta)\, H_{2p}(\lambda)\, d\lambda$ avec

$$H_{2p}(\lambda) = \sum_{n=1}^{n=p} F_{2n}(\lambda).$$

5. Le procédé n'est pas à proprement parler convergent car la résultante des forces auxiliaires sur la première frontière est $p\,(\alpha + i\beta)$, après $2p+1$ opérations, et croît indéfiniment avec p, mais l'effet de l'ensemble de deux corrections successives tend vers zéro, et tant que p reste fini, le procédé définit l'effet d'une force concentrée $(\alpha + i\beta)$ à l'origine, équilibrée par une répartition de forces $-(\alpha + i\beta)\, F_{2p+2}(\lambda)\, d\lambda$ qui s'étale progressivement vers les infinis lorsque p croît. Il existe donc une convergence pratique qui est d'ailleurs lente.

6. La méthode est fondée sur un caractère essentiel de la solution particulière : $\varphi_z/(\alpha + i\beta)$ est constant sur la première frontière et, à une constante près, purement imaginaire sur la seconde frontière où les forces réparties sont toutes parallèles entre elles. La recherche de solutions particulières de ce type ouvre la voie de généralisations.

7. En particulier, pour un rectangle dont deux côtés sont les axes Ox, Oy du plan ν et dont les longueurs des côtés sont $1/2$ et $\tau/2$, avec τ/i réel, la fonction biharmonique L déterminée par :

$$4\pi L\zeta = [\alpha + i\beta - \varepsilon(\alpha - i\beta)] \ln \frac{\theta(\nu - \nu_0, \tau)}{\theta(\nu + \nu_0, \tau)} - \varepsilon(\alpha + i\beta)\,\nu[Z(\nu - \nu_0, \tau) - Z(\nu + \nu_0, \tau)].$$

où θ et Z sont les fonctions θ-elliptique et ζ-elliptique de périodes 1 et τ, définit une fonction de contraintes φ par

$$4\pi\varphi_z = (\alpha - i\beta) \ln \left[\frac{\theta(\bar{\nu} - \nu_0)}{\theta(\bar{\nu} + \nu_0)}\, \frac{\theta(\nu + \nu_0)}{\theta(\nu - \nu_0)}\right] + \alpha + i\beta)\,(\bar{\nu} - \nu)\,[Z(\nu - \nu_0) - Z(\nu + \nu_0)].$$

Il est facile de vérifier :

— que φ_z est constant sur l'axe réel de ν pour ν_0 réel et que la force concentrée $\alpha + i\beta$ s'applique en ν_0;

— que $\varphi_z/(\alpha + i\beta)$ est, à une constante près, purement imaginaire sur le côté où $\nu - (\tau/2)$ est réel, et réel sur les côtés pour lesquels ν/i et $[\nu - (1/2)]/i$ sont réels.

L'exploitation de la solution particulière ci-dessus sort du cadre de la présente Note.

8. Une autre généralisation plus facile porte sur les effets des forces ou couples concentrés en des points intérieurs à une bande. Les formules, qui sont un peu lourdes, figureront dans un Mémoire qui sera présenté au 10e Congrès international de Mécanique appliquée (Stresa, 1960).

(*) Séance du 2 mai 1960.

AÉROTHERMIQUE. — *Une méthode de mesures thermiques en soufflerie hypersonique.* Note (*) de M. **Pierre Calvet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une soufflerie à rafales, les mesures thermiques sur maquettes sont généralement du type calorimétrique : en régime transitoire, on étudie l'évolution des températures $T_{(t)}$ dans des puits de chaleur disposés à la surface d'un modèle à température initiale T_i. L'emploi de capacités thermiques très conductrices supposées à chaque instant isothermes dans leur épaisseur exige une définition géométrique très soignée des maquettes. D'autre part, les techniques du « dépôt de surface » épais sont surtout adaptées aux tubes de chocs, dans lesquels l'écoulement est brusquement établi.

Nous disposons d'une petite soufflerie hypersonique à $M = 7$ [1], [2] où la durée de rafale est de l'ordre de la minute, tandis que la durée d'amorçage est de quelques secondes; le diamètre des maquettes ne peut guère excéder 1 cm. Dans ces conditions, nous avons choisi d'enregistrer l'évolution des températures de surface d'un modèle isolant massif au moyen de thermocouples à très faible inertie thermique et à fuite négligeable. La température génératrice voisine de 300° C nous a permis d'utiliser des modèles en téflon.

Le calcul montre que, pour des formes émoussées avec des rayons de courbure de plusieurs millimètres, on peut admettre localement que le problème de conduction est unidimensionnel : les flux parallèles à la surface ont une influence négligeable sur les gradients de température normaux. On peut alors supposer que, pendant les vingt premières secondes de rafale environ, la maquette massive se comporte en chaque point comme des éléments de murs semi-infinis.

Pour définir le coefficient de convection α, nous avons admis que la densité de flux local $\Phi(t)$ suit la loi

$$\Phi(t) = \alpha[T_f - T_{(t)}],$$

où $T_{(t)}$ est la température de paroi et T_f une température « effective » qui n'est pas forcément la température athermane, mais dépend uniquement des données géométriques et de l'écoulement. Nous supposons que α et T_f sont indépendants de l'écart $T_f - T$, du moins pendant les premiers instants de rafale. Si x désigne l'abscisse suivant la normale locale à la surface, λ_s la conductibilité thermique du téflon et $a_s = \lambda_s/c_s\rho_s$ sa diffusivité thermique, la condition aux limites unique du mur semi-infini,

$$\alpha(T_f - T)_{x=0} = -\lambda_s\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0}$$

doit être associée à l'équation de la chaleur,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{a_s} \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Si l'on introduit les variables réduites

$$\theta = \frac{T - T_i}{T_f - T_i}, \qquad \tau = \frac{\alpha}{\sqrt{\lambda_s c_s \rho_s}} \sqrt{t},$$

la solution correspondante s'écrit à la paroi :

$$\theta = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{\tau^2} \int_{\tau}^{\infty} e^{-y^2} \, dy.$$

Sur un modèle hémisphère-cylindre, nous avons disposé, dans la région du point d'arrêt, des thermocouples constantan-manganine en fils de 0,05 mm de diamètre, torsadés et brasés sur une longueur de 0,5 mm : la torsade, dont le diamètre n'excédait pas 0,1 mm, était placée à la surface du modèle, dans une légère incision de 0,2 mm de profondeur, remplie de peinture conductrice à l'argent. La température initiale T_i était de 30° C environ et la maquette était brusquement projetée dans l'écoulement établi, au moyen d'un support éjecteur à ressort qui, avant l'amorçage, la maintenait dans une enceinte à l'abri du vent. Les enregistrements obtenus ont un départ très franc, sans aucun pied qui aurait manifesté une inertie des thermocouples ou un défaut de disposition superficielle.

La forme de la courbe expérimentale (y compris sa pente à l'origine) coïncide remarquablement avec la courbe théorique jusqu'à une valeur de θ voisine de 0,6, ce qui correspond à 20 s de rafale environ pour le point d'arrêt. Au-delà, les divergences s'expliquent par une variation de température génératrice inhérente au fonctionnement de l'échangeur à accumulation de la soufflerie.

A la différence des méthodes calorimétriques usuelles, nous n'utilisons pas seulement la pente à l'origine des courbes d'enregistrement, mais la courbe complète pendant sa première phase qui dure plusieurs dizaines de secondes : la validité de l'hypothèse de départ faite sur la forme du flux de convection semble donc confirmée.

Remarquons, d'autre part, que la détermination du coefficient α seul n'implique pas d'étalonnage précis des thermocouples, dont la fidélité n'a donc pas à être garantie : il suffit seulement que la réponse puisse être considérée comme linéaire. En revanche, un étalonnage soigné est indispensable pour déduire la valeur de T_f à partir du début de l'enregistrement : les mesures ayant été surtout effectuées au voisinage du point d'arrêt, les expériences actuelles n'ont pas permis de déceler de différence entre la température génératrice et la température d'arrêt déduite de l'enregistrement expérimental.

Les différentes expériences donnent des résultats reproductibles. En prenant, pour le téflon, les caractéristiques thermiques indiquées par le fabricant, soit : $\lambda_s = 0{,}58 \,.\, 10^{-3}$ cal/cm.°C.s, $c_s = 0{,}25$ cal/g, $\rho_s = 2{,}2$ g/cm³, on a trouvé $\alpha = 0{,}16$ W/cm² (° C) au point d'arrêt d'un hémisphère-cylindre de diamètre 12 mm, alors que la température génératrice de la soufflerie était de 300° C et la pression génératrice de 110 kg/cm².

Cette valeur expérimentale a été contrôlée par la formule classique [3]

$$\frac{\mathcal{N}_D}{\sqrt{\mathcal{R}_D}} = 0{,}763\,\mathcal{P}^{0,4}\left(\frac{\beta D}{u}\right)^{0,5}$$

utilisant le nombre de Reynolds $\mathcal{R}_D$ et le nombre de Nusselt $\mathcal{N}_D$ basés sur le diamètre et les conditions immédiatement derrière le choc, avec $\beta D/u = 6$, d'après Crawford et Mc Cauley [4].

Le calcul correspondant donne $\alpha = 0{,}17$ W/cm² (° C) en supposant la température d'arrêt égale à la température génératrice.

La méthode utilisée semble donc donner toute satisfaction pour les mesures de coefficients de convection locaux en souffleries à rafales brèves, à partir d'un appareillage simple et avec des modèles peu coûteux. Elle permet en outre une excellente localisation des points de mesure sur de petits modèles, à condition que leur forme ne présente pas de points anguleux trop marqués.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) E. A. Brun, P. Calvet, D. Faulmann et L. Malavard, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 44, septembre 1958, p. 165-170.

(2) P. Calvet et D. Faulmann, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 49, décembre 1959, p. 359-364.

(3) E. A. Brun et M. Vasseur, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 861.

(4) Crawford et Mc Cauley, *N. A. C. A. T. N.* 5706.

HYDRAULIQUE. — *Application de la méthode des fentes aspiratrices au batardeau de Nagymaros sur le Danube.* Note (*) de M. **Zoltan Hanko**, transmise par M. Léopold Escande.

L'application de la méthode d'aspiration de la couche limite permet de supprimer ou tout au moins réduire notablement le décollement au contact d'un batardeau.

Nous avons effectué au Laboratoire hydraulique de l'Institut de Recherches des Ressources hydrauliques de Budapest dont le Directeur est l'Ingénieur en chef Stelczer, des études systématiques pour le projet de la chute de Nagymaros sur le Danube, sous la direction de M. Bogardi et avec la collaboration de M. Major. Ces études ont été réalisées sur un grand modèle réduit reproduisant plusieurs kilomètres du lit du Danube sans distorsion à l'échelle 1/75.

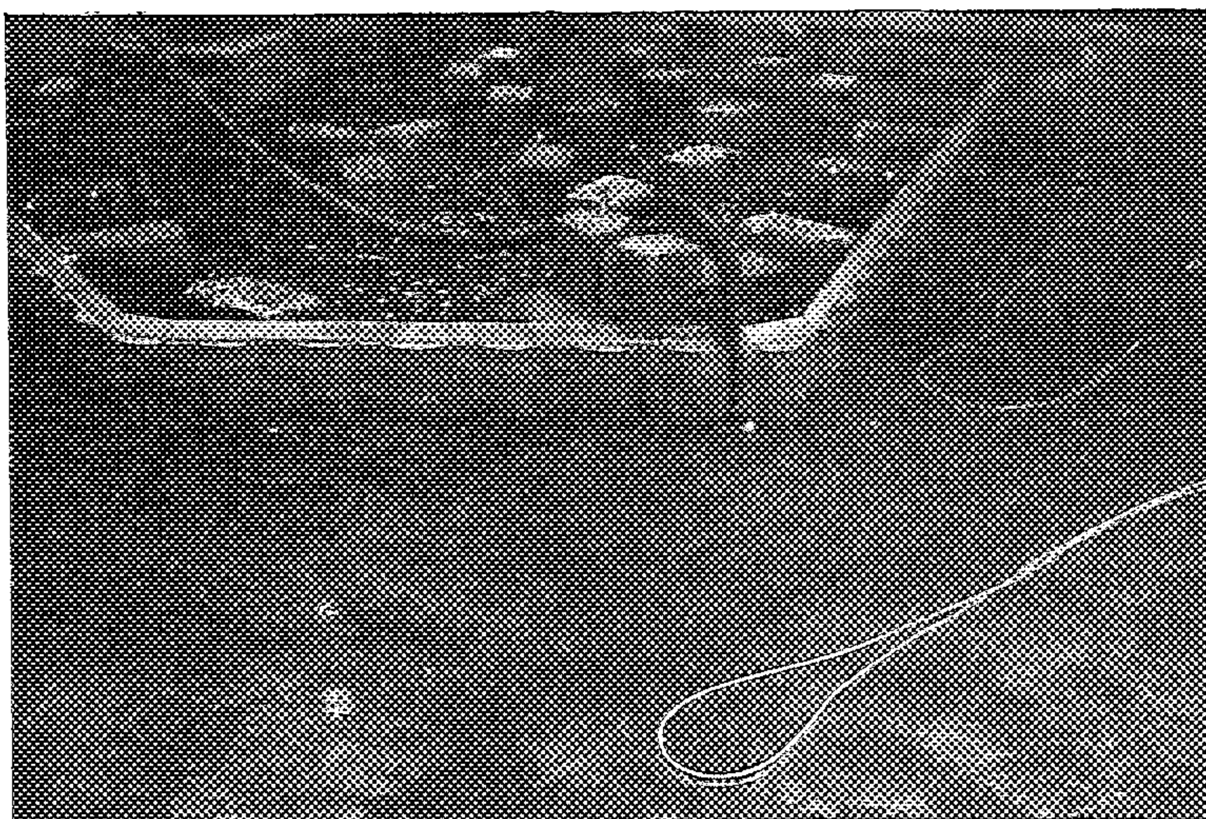


Fig. 1.

Un point particulièrement important concerne la disposition des batardeaux utilisés pendant la construction du barrage : ces ouvrages, en effet, réduisent notablement la section du lit, ce qui entraîne des survitesses locales gênantes pour la navigation, une obstruction pouvant avoir une incidence sur l'écoulement des glaces et un relèvement appréciable du niveau d'eau amont pour un débit donné. Il importe de connaître la variation de cette dénivellation en fonction du débit car elle intéresse indépendamment de la navigation, la défense contre les crues.

La réduction effective de la section offerte au passage de l'eau résulte à la fois de l'obstacle créé par le batardeau et de la contraction imposée aux filets liquides du fait du décollement qui se produit à l'amont de celui-ci.

Or, nous avons pensé que la méthode générale de suppression ou de

réduction des décollements par aspiration de la couche limite indiquée par M. Escande et appliquée par lui à un certain nombre d'ouvrages hydrauliques, pouvait fournir une solution intéressante dans le cas du batardeau.

On voit sur la figure 1 le modèle réduit du batardeau du barrage de Nagymaros sur lequel a été expérimenté le dispositif : sur cette même figure, on aperçoit nettement la fente et le tuyau par lequel s'effectue l'aspiration.

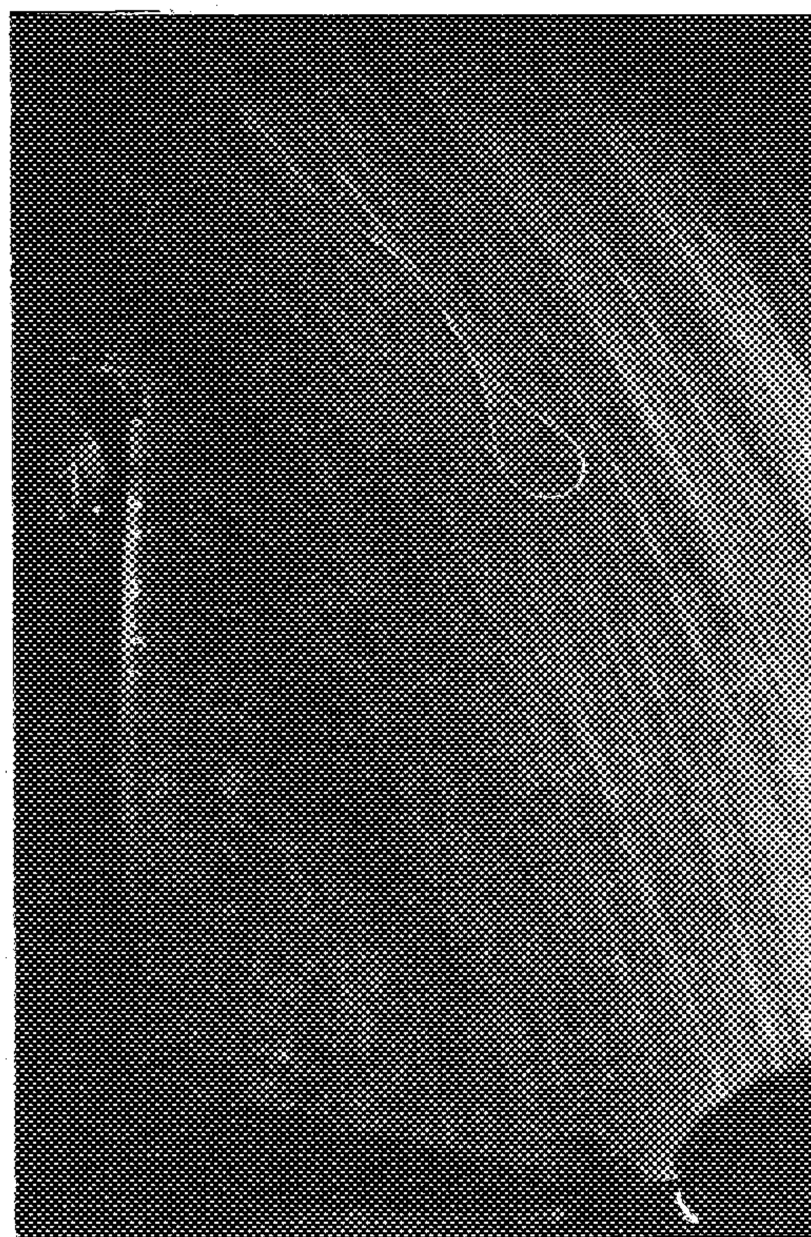


Fig. 2.

Pour une crue du Danube de 7 000 m^3/s, la figure 2 montre le décollement qui intervient à l'extrémité amont du batardeau lorsque le débit d'aspiration est nul. Ce décollement particulièrement important, crée dans la section contractée une vitesse supérieure de 20 à 30 % à celle qui existerait en l'absence de décollement et cette majoration supplémentaire est particulièrement gênante pour les problèmes que pose la navigation. Entre deux limnimètres, l'un à Nagymaros, et l'autre 3 km en amont, la différence de niveau est de 60,2 cm, pour ce débit de 7 000 m^3/s, contre 16,6 cm, avant l'implantation du batardeau.

Pour un débit d'aspiration égal à 0,58 % du débit total, on obtient l'écoulement visible sur la photographie de la figure 3. La zone tourbillonnaire est beaucoup plus réduite mais, comme en témoigne l'enchevêtrement des trajectoires, un écoulement pulsatoire assez violent s'établit dans cette zone. La différence de niveau entre les deux limnimètres n'est plus que de 46,2 cm.

Dans une troisième expérience, le débit aspiré correspond à 0,76 % du débit total. L'écoulement correspondant est visible sur la figure 4. On voit que la contraction est considérablement réduite, l'écoulement pulsatoire ayant lui-même disparu. La différence de niveau entre les deux limnimètres est réduite à 44,3 cm.



Fig. 3.

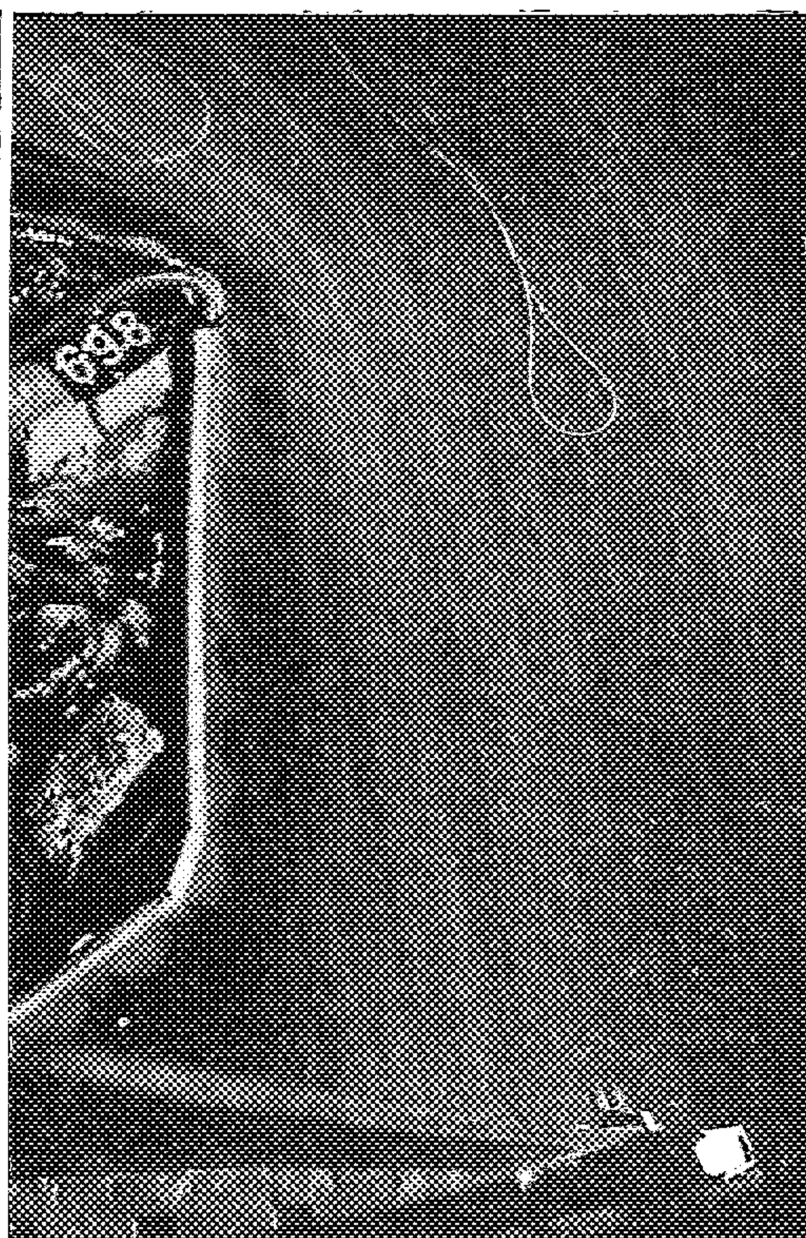


Fig. 4.

Ces expériences montrent l'efficacité du dispositif d'aspiration de la couche limite bien que dans le cas particulier, l'application ne puisse être envisagée sur le plan pratique, l'aspiration de 0,76 % du débit de 7 000 m^3/s correspondant déjà à une station de pompage d'un débit supérieur à 50 m^3/s.

Le résultat général n'en est pas moins intéressant car le Danube correspond à des débits exceptionnellement élevés et, dans de nombreuses chutes établies sur d'autres cours d'eau, les stations de pompage à mettre en œuvre seront aisément réalisables. Bien souvent, d'ailleurs, la meilleure solution consistera dans un compromis entre la forme du batardeau imposée par le problème du chantier et les légères inflexions qui pourront être apportées à celle-ci pour permettre de réaliser la suppression des décollements au moyen d'un débit d'aspiration aussi réduit que possible.

(*) Séance du 2 mai 1960.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Influence des hétérogénéités de température sur l'intensité centrale des raies de Fraunhofer.* Note de Mlle **Yvette Cuny**, présentée par M. André Danjon.

L'interprétation théorique des intensités centrales et des largeurs équivalentes des raies métalliques permet en principe de déterminer les abondances. L'étude suivante a pour but de montrer si des hétérogénéités de température permettent, ou non, d'interpréter les résultats expérimentaux aussi bien qu'il a été possible de le faire grâce à la considération d'écarts à l'équilibre thermodynamique local.

Les intensités centrales des raies du titane neutre ont été calculées, pour le centre du disque solaire, dans le cas de deux modèles hétérogènes à trois courants, et des modèles homogènes donnant les mêmes spectres continus.

Les modèles sont ceux de Hubenet [1] et de Böhm [2]. Dans les deux cas, les trois courants sont en équilibre hydrostatique. Les sections des trois courants, froid (F), intermédiaire (M) et chaud (C) occupent respectivement les fractions 0,25, 0,5 et 0,25 de la section de l'ensemble des trois courants. Les modèles homogènes sont identiques aux modèles intermédiaires. Les hétérogénéités de température du modèle de Hubenet sont nulles à la surface, tandis que les écarts de température entre les courants F et C et le courant M de Böhm sont, à la surface, respectivement de 800 et 400° K.

Les modèles F et C ont été obtenus par Hubenet à partir du modèle homogène, de la façon suivante :

— aux profondeurs correspondant aux profondeurs optiques du modèle M telles que $\tau_M \geq 1$, on a $\Delta B = \pm 0{,}6\, B$, où B est la fonction de Planck de la température;

— aux profondeurs correspondant aux profondeurs optiques du modèle M telles que $\tau_M < 1$, on a $\Delta B = \tau_M \Delta B_{\tau_M = 1}$; de cette façon les écarts de température tendent vers zéro quand τ_M tend vers zéro. Les hétérogénéités de température sont pratiquement négligeables aux profondeurs optiques inférieures à 10^{-2}. Elles n'ont donc aucune influence sur les raies fortes se formant à des profondeurs optiques inférieures à 10^{-2}.

L'influence du modèle hétérogène de Hubenet a été étudiée pour les raies faibles du titane neutre pour différents potentiels d'excitation. Pour chaque courant, l'intensité centrale a été calculée par la méthode des fonctions de poids :

$$r = \int_0^\infty g(\tau)\, e^{-\tau_\nu}\, d\tau_\nu,$$

où le développement de $e^{-\tau_\nu}$ a été limité à son premier terme. Les intensités

centrales des raies ont été calculées pour une longueur d'onde de 5 000 Å, pour des valeurs entières de la différence entre le potentiel d'ionisation du titane, soit 6,83 V et le potentiel d'excitation E_k.

Les quantités r_3 et r_M désignent les intensités centrales qu'on peut alors calculer, dans les deux cas du modèle hétérogène et du modèle homogène (tableau I).

TABLEAU I.

$6,83 - E_k$.	$\frac{r_3}{r_M}$.	$6,83 - E_k$.	$\frac{r_3}{r_M}$.
0	0,98	4	1,01
2	0,99	6	1,04

Les résultats obtenus, qui confirment ceux de Hubenet relatifs aux largeurs équivalentes des raies faibles, ne permettent donc pas d'interpréter les résultats expérimentaux relatifs à la relation entre l'intensité centrale et la quantité log *gf* comme permet de le faire la considération d'écarts à l'équilibre thermodynamique local.

On pouvait se demander si le modèle de Hubenet n'était pas responsable de cette conclusion, et chercher si des hétérogénéités de température, importantes à la surface, pourraient expliquer les résultats expérimentaux en question. Dans le cas du modèle de Böhm, les intensités centrales de quelques raies d'un multiplet de potentiel d'excitation nul (ce qui semble le cas le plus susceptible *a priori* de conduire à des différences importantes) ont été calculées. Ces raies ont été supposées voisines de 5 000 Å. Les valeurs r_{exp} sont les valeurs expérimentales (tableau II).

TABLEAU II.

Longueur d'onde (Å).	log *gf*.	r_{exp}.	r_M.	r_3.	$\frac{r_3}{r_M}$.
5 396,58	0,09	0,09	0,46	0,45	1,02
5 460,51	0,57	0,09	0,83	0,68	1,18
4 997,10	1,08	0,30	0,95	0,93	1,11
4 656,47	1,84	0,55	0,95	0,94	1,00
5 039,97	2,13	0,62	0,95	0,94	0,99
5 064,66	2,26	0,68	0,95	0,94	1,01

Les hétérogénéités de température ne peuvent donc pas expliquer les résultats expérimentaux relatifs aux intensités centrales des raies du titane neutre, au centre du disque solaire : il faut recourir à la considération d'écarts à l'équilibre thermodynamique local.

(1) *Communications de l'Observatoire Royal de Belgique*, n° 157, 1959.
(2) *Z. Astroph.*, 35, 1954, p. 179-202.

RADIOASTRONOMIE. — *Étude des positions relatives des sources d'orage radioélectrique solaire et des centres d'activité optique associés.* Note (*) de M. **Émile-Jacques Blum** et Mlle **Anne-Marie Malinge**, présentée par M. André Danjon.

On a associé dans les cas les moins ambigus les sources d'orages radioélectriques solaires observés sur 169 MHz à des taches optiques. La comparaison des positions moyennes relatives des centres radio et optiques nous a permis d'estimer une altitude moyenne des centres d'orages et de mettre en évidence un écart systématique entre leur position apparente et leur position réelle dans la couronne solaire.
Nous avons constaté qu'il existe pour les centres d'orages les plus intenses un effet de directivité en latitude.

La couronne solaire est le siège de centres d'activité qui se manifestent principalement par leur émission dans le domaine hertzien où ils constituent les sources des orages radioélectriques. Nous avons étudié les positions apparentes de ces centres dans l'atmosphère solaire à l'aide du grand interféromètre de Nançay, qui permet de mesurer leur ascension droite et leur déclinaison avec des précisions de l'ordre de 1 et de 2 à 3 minutes d'arc respectivement ([1]), ([2]).

Notre étude porte sur les centres d'orages observés entre le 1er mars 1959 et le 1er mars 1960.

Association avec les centres d'activité photosphériques. — En projection sur le disque solaire, un centre coronal coïncide toujours avec la présence d'une tache photosphérique proche, généralement importante. Cependant il n'existe pas de relation géométrique bien définie entre la tache et le centre d'orage et il est impossible, lorsque plusieurs taches entourent le centre coronal, d'identifier de façon certaine la tache liée à l'émission de ce centre. Pour cette raison, nous n'avons retenu dans cette étude que les 65 centres radio pour lesquels l'identification de la tache associée comportait le minimum d'ambiguïté, c'est-à-dire lorsqu'en projection sur le disque solaire un seul groupe de taches avoisinait le centre d'orage. Nous avons constaté que, même lorsque les taches optiques ont des positions voisines, les projections des centres peuvent être très différentes. Bien qu'une connaissance précise de l'altitude manque pour déterminer les coordonnées héliocentriques des centres radioélectriques, nous pouvons affirmer que dans la majorité des cas, ceux-ci n'occupent pas une position radiale par rapport aux taches.

Plusieurs fois pendant la période considérée, des centres d'orages observés plusieurs jours successifs peuvent être rattachés à la même tache; pour ces centres, Boischot ([3]) avait déjà constaté que, très souvent, les déplacements observés dans le sens Est-Ouest ne pouvaient être expliqués entièrement par un simple mouvement de rotation de la couronne. Nous avons confirmé cette propriété, illustrée sur la figure 1 qui représente,

à titre d'exemple, trois ensembles de positions relatives d'un centre d'orage et de la tache associée pour plusieurs jours successifs.

Ces déplacements indiquent peut-être des mouvements réels des sources d'orage dans la couronne, des changements d'altitude par exemple, mais on peut aussi les interpréter comme des déplacements apparents dus à la propagation des ondes hertziennes dans un milieu coronal à structure irrégulière.

Positions apparentes des centres d'orage. — S'il n'existe pas de relation géométrique simple entre les centres radio et les taches associées considérées individuellement, par contre, une relation apparaît si l'on fait la moyenne des positions d'un nombre de centres suffisamment grand; elle est illustrée sur la figure 2. Sur cette figure, les cercles représentent

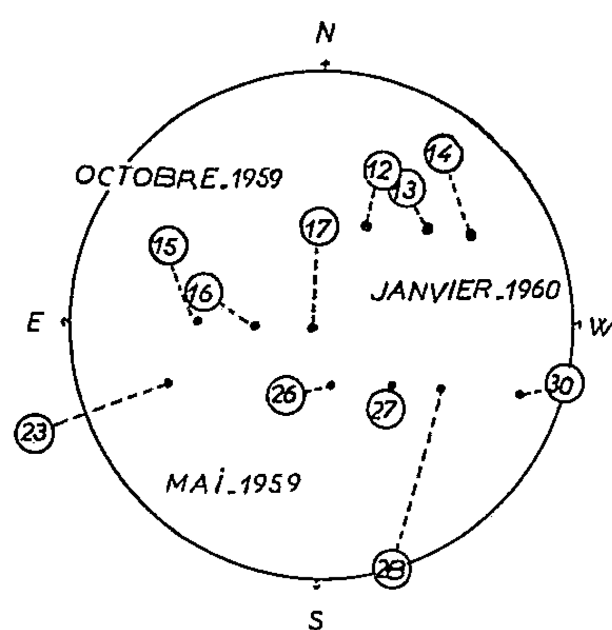


Fig. 1.

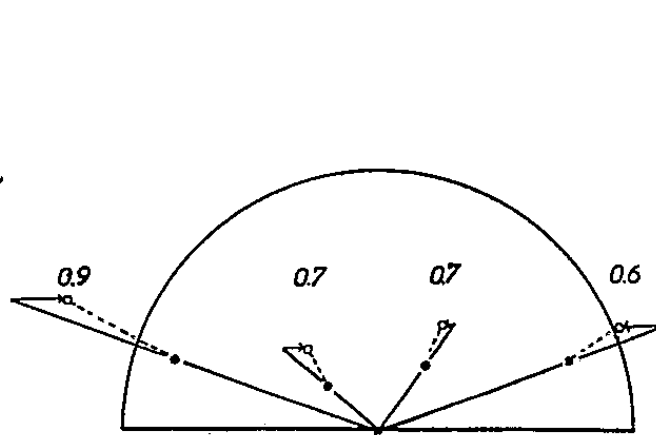


Fig. 2.

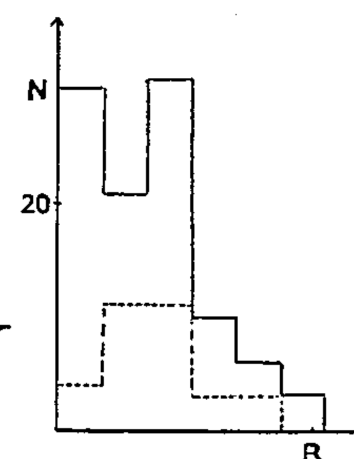


Fig. 3.

Fig. 1. — Trois ensembles de positions relatives d'un centre d'orage (○) et de la tache optique correspondante (●) pour plusieurs jours successifs.

Fig. 2. — Positions moyennes des centres d'orage (○) et des taches optiques associées (●) groupées suivant leur longitude. Les chiffres indiquent l'altitude moyenne en rayon solaire des centres radio pour une position relative radiale en supposant qu'il n'existe aucun déplacement apparent dans le sens Nord-Sud.

Fig. 3. — Distribution des centres d'orage radio suivant leur distance à l'équateur solaire.
——— Centres d'intensité inférieure à 20.10^{-22} W.m^{-2}.Hz^{-1}.
- - - - - Centres d'intensité supérieure à 20.10^{-22} W.m^{-2}.Hz^{-1}.

les positions moyennes des centres radio et les points celles des taches les plus grosses des centres photosphériques associés; les centres sont groupés suivant leur longitude. Les deux points les plus rapprochés de l'axe Nord-Sud correspondent respectivement, pour l'Est et l'Ouest, à la position moyenne des taches dont la longitude est comprise entre 0 et 30° et les points les plus éloignés du même axe correspondent aux taches dont la longitude est comprise entre 30 et 90°. On a fait figurer les centres de l'hémisphère Sud par leur symétrique par rapport au diamètre Est-Ouest.

Cette figure met en évidence un écart systématique de la position apparente du centre de gravité des sources d'orage par rapport à la position radiale. Cet écart, sensiblement le même à l'Est et à l'Ouest, tend toujours

à ramener les centres d'orage vers le diamètre Nord-Sud. Cet effet reflète certainement des déplacements apparents des centres d'orage dus aux caractères particuliers de la propagation des ondes hertziennes dans le milieu coronal. Nous discuterons ailleurs l'interprétation de ce phénomène; toutefois on peut noter qu'on ne peut expliquer cet effet dans un modèle de couronne à symétrie sphérique : le déplacement apparent des sources d'orage vers le centre du Soleil étant certainement plus important en valeur algébrique dans le sens Est-Ouest que dans le sens Nord-Sud. Nos résultats sont même compatibles avec l'effet produit par une couronne à symétrie cylindrique qui ne produirait aucun déplacement apparent des centres d'orage dans le sens Nord-Sud.

Dans cette hypothèse, l'altitude moyenne des centres d'orages serait égale à 0,7 $R_\odot$ environ.

Effet de directivité. — On sait que les centres d'orage radio présentent un effet de directivité en longitude surtout marqué pour les centres intenses qui apparaissent principalement au voisinage du diamètre Nord-Sud (³). Nous avons recherché si un effet de directivité analogue existait en latitude. Sur la figure, 3 nous avons porté le nombre de centres observés en fonction de leur distance à l'équateur solaire, en distinguant les centres intenses (dont le flux est supérieur à $I = 20.10^{-22}$ W.m^{-2}.Hz^{-1}) des centres faibles (de flux inférieur à I). On observe que l'effet de directivité en latitude est surtout marqué par les centres intenses qui se situent principalement à des distances comprises entre $R_\odot/5$ et $2 R_\odot/5$ de l'équateur solaire, soit en projection un peu plus éloignés de l'équateur solaire que les taches optiques.

La figure 3 montre en outre qu'en projection la distance des centres radio à l'équateur solaire ne dépasse pratiquement pas $R_\odot$.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(¹) E. J. BLUM, A. BOISCHOT et M. GINAT, *Ann. d'Ap.*, 20, 1957, p. 155.

(²) A. M. MALINGE, E. J. BLUM, M. GINAT et M. PARISE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2009.

(³) A. BOISCHOT, *Ann. d'Ap.*, 21, 1958, p. 273.

RELATIVITÉ. — *Sur la quantification du champ de gravitation.* Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Sur un espace-temps d'Einstein ($R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$), on considère le champ décrit par une variation $h_{\alpha\beta} = \delta g_{\alpha\beta}$ du tenseur métrique, champ astreint aux équations $\delta R_{\alpha\beta} = \mu h_{\alpha\beta}$. Quantification de ce champ en présence ou absence de termes de masse, au moyen des propagateurs précédemment introduits [1].

Dans l'espace-temps V_4 de la Relativité générale, la quantification s'effectue à l'aide des propagateurs tensoriels $G^{(p)}$ ($p = 0, \ldots, 4$) et $K^{(2)}$ introduits dans (I) et (II). Ces propagateurs sont relatifs à l'opérateur $(\Delta - c)$, où Δ est le laplacien sur les tenseurs défini dans (II) et (III) et qui se réduit dans le cas antisymétrique au laplacien $\Delta = d\delta + \delta d$ [2] de G. de Rham. Les propagateurs envisagés sont liés en particulier par les identités [1]

$$d_x G^{(p-1)} = \delta_{x'} G^{(p)} \qquad (p = 1, \ldots, 4), \tag{1}$$

$$K^{(2)\alpha}{}_{\alpha,\lambda'\mu'} = 2 g_{\lambda'\mu'} G^{(0)}, \tag{2}$$

$$\nabla_\alpha K^{(2)\alpha}{}_{\beta,\lambda'\mu'} = -(\nabla_{\lambda'} G^{(1)}_{\beta\mu'} + \nabla_{\mu'} G^{(1)}_{\beta\lambda'}). \tag{3}$$

1. Nous avons quantifié dans (I) le champ électromagnétique libre F sur un espace-temps de métrique donnée arbitraire. Dans le cas où il existe un terme de masse, la 1-forme potentiel-vecteur φ satisfait l'équation

$$\delta d\varphi = \varepsilon^2 \varphi. \tag{4}$$

Pour $\varepsilon^2 \neq 0$ cette équation est équivalente à l'ensemble

$$(\Delta - \varepsilon^2)\varphi = 0, \tag{5}$$

$$\delta\varphi = 0 \tag{6}$$

et φ peut être quantifié par la condition de crochet :

$$[\varphi_\alpha(x), \varphi_{\lambda'}(x')] = \frac{\hbar}{i}\left(G^{(1)}_{\alpha\lambda'} - \frac{1}{\varepsilon^2}\nabla_\alpha \nabla_{\lambda'} G^{(0)}\right), \tag{7}$$

où $G^{(0)}$, $G^{(1)}$ sont relatifs à l'opérateur $(\Delta - \varepsilon^2)$ et qui est compatible avec (5) et (6) en vertu de (1). Le champ F satisfait alors à la condition de crochet [*voir* (I)]

$$[F(x), F(x')] = \frac{\hbar}{i} d_x d_{x'} G^{(1)}. \tag{8}$$

Pour $\varepsilon^2 = 0$, (8) est toujours valable. L'équation (4) est invariante par transformation de jauge; le potentiel-vecteur sera alors classiquement astreint à l'équation

$$\Delta\varphi = 0 \tag{9}$$

qui entraîne

$$\Delta\delta\varphi = 0. \tag{10}$$

On peut alors adopter comme condition de crochet sur le potentiel-vecteur :

$$(11)\qquad [\varphi_\alpha(x), \varphi_{\lambda'}(x')] = \frac{\overline{h}}{i} G^{(1)}_{\alpha\lambda'}$$

compatible avec (9) et qui entraîne (8), et astreindre les états à la condition supplémentaire $\delta\varphi|\psi\rangle = 0$ qui, d'après (10), ne porte que sur les données initiales d'un problème de Cauchy.

2. Sur un espace-temps *donné* V_4 satisfaisant aux équations d'Einstein du vide $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$, considérons une *variation arbitraire* $h_{\alpha\beta} = \delta g_{\alpha\beta}$ du tenseur métrique. On sait, d'après E. Blancheton, que

$$2\,\delta R_{\alpha\beta} = \Delta h_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha k_\beta + \nabla_\beta k_\alpha$$

où

$$k_\alpha = \nabla_\rho h^\rho{}_\alpha - \frac{1}{2}\nabla_\alpha h.$$

Astreignons le champ $h_{\alpha\beta}$ aux équations

$$(4')\qquad \delta R_{\alpha\beta} = \mu\, h_{\alpha\beta} \qquad (\mu = \text{Cte}).$$

Pour $\varepsilon^2 = 2(\mu - \lambda) \neq 0$ (4′) est équivalente à l'ensemble

$$(5')\qquad \Delta h_{\alpha\beta} = 2\mu\, h_{\alpha\beta},$$

$$(6')\qquad k_\alpha = 0$$

et le champ $h_{\alpha\beta}$ peut être quantifié par la condition de crochet :

$$(7')\qquad [h_{\alpha\beta}(x), h_{\lambda'\mu'}(x')] = \frac{\overline{h}}{i}\left(K^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} - g_{\alpha\beta}g_{\lambda'\mu'}G^{(0)} - \frac{1}{\varepsilon^2}\Sigma\nabla_\alpha\nabla_{\lambda'}G^{(1)}_{\beta\mu'}\right),$$

où Σ désigne la symétrisation par rapport à (α, β) et (λ', μ') et où les propagateurs sont relatifs à l'opérateur $(\Delta - 2\mu)$; (7′) est compatible avec (5′) et avec (6′) en vertu des identités (1), (2), (3). Si $\overline{Q}$ désigne l'opérateur sur le tenseur $h_{\alpha\beta}$ défini à partir de

$$\overline{Q}_{\alpha\beta\gamma\delta}(h) = \delta R_{\alpha\beta,\gamma\delta} + (\delta R^{\nu\rho,\sigma\tau})\, g_{\nu\alpha}g_{\rho\beta}g_{\sigma\gamma}g_{\tau\delta},$$

$\overline{Q}(\nabla_\alpha v_\beta + \nabla_\beta v_\alpha)$ est nul, sur un espace à courbure constante, pour tout champ de vecteur v et l'on retrouve par l'action de $\overline{Q}$ sur les deux membres de (7′) un résultat de (II) et (III).

3. *Pour* $\varepsilon^2 = 0$, c'est-à-dire en l'absence de termes de masse, l'équation (4′) est invariante par les « transformations de jauge gravitationnelles » $h_{\alpha\beta} \to h_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha v_\beta + \nabla_\beta v_\alpha$ et, grâce à une solution de $\Delta v - 2\lambda v = k$ on peut astreindre le tenseur h à satisfaire la condition (6′). Nous sommes ainsi conduit à adopter l'équation de champ :

$$(9')\qquad (\Delta - 2\lambda)\, h_{\alpha\beta} = 0.$$

De la variation des identités de conservation $\nabla_\alpha S^\alpha{}_\beta = 0$ (S, tenseur d'Einstein) ou de propriétés de Δ, il résulte que, pour toute solution de (9′),

k satisfait :

$$(\Delta - 2\lambda)\, k_\alpha \equiv -(\nabla^\beta \nabla_\beta k_\alpha + \lambda k_\alpha) = 0. \tag{10'}$$

L'analogie avec le cas électromagnétique conduit à considérer la condition de crochet :

$$[h_{\alpha\beta}(x),\, h_{\lambda'\mu'}(x')] = \frac{\overline{h}}{i}\left(K^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} - g_{\alpha\beta} g_{\lambda'\mu'} G^{(0)}\right), \tag{11'}$$

où les propagateurs sont relatifs à l'opérateur $(\Delta - 2\lambda)$ et qui est donc compatible avec (9'), et à astreindre les états à la condition supplémentaire $k_\alpha \mid \psi \rangle = 0$, qui, d'après (10'), ne porte que sur les données initiales d'un problème de Cauchy. On notera que d'après (2) et (3), (11') entraîne $[k_\alpha, k_\beta) = 0$.

4. (7') et (11') sont compatibles avec les résultats établis directement dans le cas où V_4 est un espace-temps de Minkowski ([3]). Dans le cas du point de vue adopté par Fierz ([4]) pour une particule de spin quelconque, en particulier de spin 2, on serait conduit à admettre le système

$$(\Delta - 2\mu)\, h_{\alpha\beta} = 0, \qquad k_\alpha = 0, \qquad h = g^{\alpha\beta} h_{\alpha\beta} = 0 \tag{12}$$

et *pour* $\varepsilon^2 \neq 0$, à former le crochet qui, en termes des propagateurs introduits, est le seul compatible avec (12) :

$$\begin{aligned}
&[h_{\alpha\beta}(x),\, h_{\lambda'\mu'}(x')] \\
&= K^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} - \frac{1}{\varepsilon^2} \Sigma \nabla_\alpha \nabla_{\lambda'} G^{(1)}_{\beta\mu'} + \frac{2}{\varepsilon^4} \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_{\lambda'} \nabla_{\mu'} G^{(0)} \\
&\quad - 2\frac{\lambda + \varepsilon^2}{2\lambda + 3\varepsilon^2}\left(g_{\alpha\beta} g_{\lambda'\mu'} G^{(0)} + \frac{1}{\lambda + \varepsilon^2}\left(g_{\alpha\beta} \nabla_{\lambda'} \nabla_{\mu'} G^{(0)} + g_{\lambda'\mu'} \nabla_\alpha \nabla_\beta G^{(0)}\right)\right. \\
&\qquad\qquad \left. + \frac{2\lambda + \varepsilon^2}{\varepsilon^4(\lambda + \varepsilon^2)} \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_{\lambda'} \nabla_{\mu'} G^{(0)}\right).
\end{aligned}$$

Pour $\lambda = 0$, on aurait une généralisation évidente du crochet de Fierz.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1329 et 2287 et *Propagateurs, quantification du champ*, Séminaire de Mécanique analytique, Paris, exposé n° 4 (février 1960) mimeographié, notés respectivement ici I, II, III et dont nous conservons les notations.

(2) *d* désigne la différentiation extérieure, δ la codifférentiation.

(3) Lichnerowicz, *Ann. di Matem.*, 50, 1960, p. 1-96; *voir* aussi M. A. Tonnelat, *Comptes rendus* 212, 1941, p. 430; Gupta, *Proc. Phys. Soc. London*, 65, 1952, p. 161.

(4) Fierz, *Helv. Phys. Acta*, 12, 1939, p. 3-37.

RELATIVITÉ. — *Sur une généralisation des équations du champ unifié asymétrique.* Note de M. **Nguyen Phong Chau**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans une Note récente [1], M. A. Tonnelat a proposé une généralisation de la Théorie du champ unifié asymétrique d'Einstein-Schrödinger. Partant d'un principe variationnel

$$\delta\int \mathcal{L}\, d\tau = 0,$$

avec

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1, \qquad \mathcal{L}^0 = \mathfrak{g}^{\mu\nu} K_{\mu\nu}, \qquad \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \mathfrak{g}^{\mu\nu}} = -\varkappa\sqrt{-g}\, T_{\mu\nu};$$

$$(1)\qquad K_{\mu\nu} = a R_{\mu\nu} + a' R_{\nu\mu} + b' \tilde{R}_{\mu\nu} + b \tilde{R}_{\nu\mu} + c P_{\mu\nu} + d\tilde{P}_{\mu\nu} + e\Gamma_\mu\Gamma_\nu,$$

elle a obtenu, par variations de $g^{\mu\nu}$ et de $\Gamma^\rho_{\mu\nu}$, s'annulant sur la limite du domaine d'intégration, les équations de champ

$$(2)\qquad K_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} K = \varkappa T_{\mu\nu}$$

et les équations de liaison

$$(3)\qquad G^{\mu\nu}{}_\rho = 0 \quad (^2).$$

En vue de comparer (2) et (3) avec les équations correspondantes de la version d'Einstein, ainsi qu'avec celles d'autres versions de la théorie où l'on partait directement d'une connexion de torsion nulle et d'un vecteur indépendant, nous nous proposons d'exprimer (2) et (3) en termes d'une connexion $L^\rho_{\mu\nu}$ de torsion nulle.

Considérons la famille de connexions

$$L^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\mu\nu} + \left(\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right)\delta^\rho_\mu \Gamma_\nu + \left(-\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right)\delta^\rho_\nu \Gamma_\mu$$

à torsion $L_\mu = L^\sigma_{\underset{\vee}{\mu\sigma}} = 0$, m étant un paramètre arbitraire.

L'examen des équations (2) et (3) exprimées en fonction de $L^\rho_{\mu\nu}$, Γ_ρ et $\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ conduit à supposer

$$(4)\qquad \frac{m}{2}(a + b + a' + b') = \frac{1}{3}(a - b + a' - b').$$

Dans ces conditions (2) et (3) s'écrivent

$$(5)\qquad \begin{aligned} K_{\mu\nu} = {} & a W_{\mu\nu} + a' W_{\nu\mu} + b\tilde{W}_{\nu\mu} + b'\tilde{W}_{\mu\nu} + c Q_{\mu\nu} + d\tilde{Q}_{\mu\nu} + e\Gamma_\mu\Gamma_\nu \\ & + \left[\frac{1}{6}(a + b - a' - b') + \frac{5m}{4}(-a + b + a' - b')\right](\partial_\mu\Gamma_\nu - \partial_\nu\Gamma_\mu) \\ & + \left[(a - b - a' + b') - \frac{3m}{2}(a + b - a' - b')\right] L^\lambda_{\underset{\vee}{\mu\nu}}\Gamma_\lambda \\ & + \left[\left(\frac{1}{3} - \frac{3}{4}m^2\right)(a + b + a' + b') + e\right]\Gamma_\mu\Gamma_\nu. \end{aligned}$$

$$(6)\quad (a+b)\,D_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{+-}{\mu\nu}} + (a'+b')\,D_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{-+}{\nu\mu}}$$
$$= \frac{2}{3}(c+d)\left(\delta^\mu_\rho\,\mathfrak{F}^\nu + \delta^\nu_\rho\,\mathfrak{F}^\mu\right) + \frac{2}{3}\left[(-a+a')\,\delta^\mu_\rho\,\mathfrak{F}^\nu + (b-b')\,\delta^\nu_\rho\,\mathfrak{F}^\mu\right]$$
$$+ \left[(+a-b-a'+b') + \frac{3m}{2}(-a-b+a'+b')\right]$$
$$\times\left[\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}\,\Gamma_\rho - \frac{1}{3}\left(\delta^\nu_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\mu\sigma}}\,\Gamma_\sigma - \delta^\mu_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\nu\sigma}}\,\Gamma_\sigma\right)\right]$$

tandis que les contractions de (3) entraînent les restrictions

$$(7)\quad \left[\frac{1}{3}(a+b-a'-b') - \frac{5m}{2}(a-b-a'+b')\right]\mathfrak{F}^\nu$$
$$+ \left[2(c-d) + 5m(c+d)\right]\mathfrak{F}^\nu$$
$$- 2\left[\left(\frac{3m^2}{4} - \frac{1}{3}\right)(a+b+a'+b') - e\right]\mathcal{G}^{\underset{-}{\nu\sigma}}\,\Gamma_\sigma$$
$$+ \left[(a-b-a'+b') - \frac{3m}{2}(a+b-a'-b')\right] L^\nu_{\underset{\vee}{\sigma\lambda}}\,\mathcal{G}^{\sigma\lambda} = 0,$$

$W_{\mu\nu}$, $Q_{\mu\nu}$ étant les contractions du tenseur de courbure formé avec les $L^\rho_{\mu\nu}$, D_σ indique la dérivation covariante formée à l'aide des $L^\rho_{\mu\nu}$, $\mathfrak{F}^\mu = \partial_\sigma\,\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\mu\sigma}}$.

2. Le cas d'Einstein correspond à $a \neq 0$, tous les autres coefficients sont nuls, $m = 2/3$ d'après (4). Une première généralisation où seuls a, e, $c = -d$ sont non nuls a été étudiée par L. Bouche qui partait directement d'une connexion de torsion nulle. Le cas d'hermiticité correspond à $a = b$, $a' = b'$, $c + d = 0$, $m = 0$.

Notons un cas particulier où les formules (5), (6), (7) se simplifient notablement

$$(8)\quad \frac{1}{3}(a-b-a'+b') = \frac{m}{2}(a+b-a'-b').$$

Cette relation, jointe à (4), donne

$$(9)\quad m(a'+b') = \frac{2}{3}(a'-b') \quad \text{et} \quad m(a+b) = \frac{2}{3}(a-b) \quad \text{ce qui exige} \quad ab' - a'b = 0.$$

Dans ces conditions :

$$(10)\quad K_{\mu\nu} = a\,W_{\mu\nu} + a'\,W_{\nu\mu} + b'\,\tilde{W}_{\mu\nu} + b\,\tilde{W}_{\nu\mu} + c\,Q_{\mu\nu} + d\,\tilde{Q}_{\mu\nu} + p(\partial_\mu\Gamma_\nu - \partial_\nu\Gamma_\mu) + g\,\Gamma_\mu\Gamma_\nu.$$

$$(11)\quad p\,\mathfrak{F}^\nu + q\,\mathcal{G}^{\underset{-}{\nu\sigma}}\,\Gamma_\sigma = 0,$$

avec

$$p = \left(\frac{1}{6} - \frac{15}{8}m^2\right)(a+b-a'-b') + (c-d) + \frac{5m}{2}(c+d),$$
$$q = \left(\frac{1}{3} - \frac{3m^2}{4}\right)(a+b+a'+b') + e.$$

$$(12)\quad (a+b)\,D_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{+-}{\mu\nu}} + (a'+b')\,D_\rho\,\mathcal{G}^{\underset{-+}{\nu\mu}} = r\,\delta^\mu_\rho\,\mathfrak{F}^\nu + s\,\delta^\nu_\rho\,\mathfrak{F}^\mu.$$
$$r = \frac{2}{3}(c+d-a+a'), \qquad s = \frac{2}{3}(c+d+b-b').$$

Posant

$$\mathfrak{S}^{\mu\nu} = (a+b)\,\mathfrak{G}^{\mu\nu} + (a'+b')\,\mathfrak{G}^{\nu\mu}$$

par un changement de connexion de la forme

$$\Delta^{\rho}_{\mu\nu} = \daleth^{\rho}_{\mu\nu} + \partial^{\rho}_{\mu}\,A_{\nu} + \partial^{\rho}_{\nu}\,B_{\mu} + s_{\mu\nu}C^{\rho}$$

on peut ramener (12) à la forme canonique

$$\mathfrak{S}^{\underset{+}{\mu}\underset{-}{\nu}}{}_{;\rho} = 0$$

dont la solution est connue ; étant la dérivation covariante formée avec les $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2327.
(2) *Ibid.*, formules (2) et (3).

RELATIVITÉ. — *Sur la quantification du champ à l'approximation linéaire en théorie de Jordan-Thiry.* Note de M. **Claude Roche**, présentée par M. Joseph Pérès.

La théorie de Jordan-Thiry, qui rend compte de l'analogie entre les équations du champ de gravitation d'ordre supérieur [1] et les équations de Maxwell, fournit un cadre naturel pour la quantification simultanée des deux champs. Extension des méthodes de Droz-Vincent [2] aux cas de masses nulles.

1. Un champ faible sera décrit par un champ de tenseurs du quatrième ordre infiniment petits $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$, défini sur une variété minkowskienne de métrique $\eta_{\alpha\beta}$, qu'on identifiera au tenseur de courbure de la variété riemannienne de métrique

$$\gamma_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta} + k q_{\alpha\beta}$$

(k étant l'infiniment petit principal). Nous nous placerons en repères orthonormés (l_α) adaptés [3], et imposerons à la métrique les conditions d'isothermie. En posant

$$\sqrt{-\gamma}\,.\,\overset{-1}{\gamma}{}^{\mu\nu} = \eta^{\mu\nu} - k\alpha^{\mu\nu},$$

elles s'expriment par

$$\partial^{\mu}\alpha_{\mu\nu} = 0.$$

Enfin, nous imposerons la condition d'Einstein du vide :

$$S_{\mu\nu} = 0.$$

soit, avec les nouvelles variables :

$$\Delta\alpha_{\mu\nu} = 0.$$

2. Les conditions de réalité, de cylindricité et d'Einstein restreignent le support de la transformée de Fourier des $\alpha_{\mu\nu}$ à la nappe positive du cône isotrope de la variété-quotient V_4 :

$$\alpha_{\mu\nu}(x) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{C+} (A_{\mu\nu}(k)\, e^{ik.x} + A^{*}_{\mu\nu}(k)\, e^{-ik.x})\, d\Omega(k).$$

Les conditions d'isothermie s'expriment par le système

$$k^{\mu} A_{\mu\nu} = 0$$

qui admet dans le repère où $k = \lambda\,(e_3 + e_4)$ la solution générale

$$A_{\mu\nu}(k) = B_{AB}(k)\, n^{A}_{\mu} n^{B}_{\nu} \qquad \text{avec} \quad n^{A} = e_0,\ e_1,\ e_2,\ \lambda k.$$

La quantification s'effectuera en substituant aux coefficients B_{AB} des opérateurs hermitiens d'un espace de Hilbert, soumis aux mêmes équations et conditions, et satisfaisant aux relations de commutation

$$[B^{*}_{AB}(k),\, B_{CD}(k')] = \frac{\bar{h}}{i}(\delta_{AC}\delta_{BD} + \delta_{AD}\delta_{BC} - \delta_{AB}\delta_{CD})\,\delta_{\Omega}(k, k'),$$

$$[B_{AB},\, B_{CD}] = [B^{*}_{AB},\, B^{*}_{CD}] = 0$$

(l'étoile désigne ici l'adjoint). Il y a là un certain arbitraire, puisque les potentiels ne sont pas définis de façon univoque, même par les conditions supplémentaires. Capella [4] propose d'ailleurs des relations différentes. La formule auxiliaire

$$\sum_{A=0}^{3} n_{\lambda}^{A} n_{\mu}^{A} = -\eta_{\lambda\mu} + \lambda(u_{\lambda} k_{\mu} + u_{\mu} k_{\lambda})$$

(u étant le vecteur de base orienté dans le temps e_4) permet de calculer les commutateurs des $\alpha_{\mu\lambda}$ et de leurs fonctions entières. On peut encore donner à λ la valeur 1 en effectuant une rotation du repère dans le plan (e_3, e_4), mais les commutateurs dépendront en général de u.

On a

$$\begin{aligned}
&[\alpha_{\alpha\beta}(x), \alpha_{\lambda\mu}(x')] \\
&\quad = \frac{\bar{h}}{i}(\eta_{\alpha\lambda}\eta_{\beta\mu} + \eta_{\alpha\mu}\eta_{\beta\lambda} - \eta_{\alpha\beta}\eta_{\lambda\mu})\,\mathrm{D}(x - x') \\
&\quad + \frac{\bar{h}}{i}\int_{C+} -\lambda\,\{\eta_{\alpha\lambda}(k_{\beta}u_{\mu} + k_{\mu}u_{\beta}) + \eta_{\beta\mu}(k_{\alpha}u_{\lambda} + k_{\lambda}u_{\alpha}) + \eta_{\alpha\mu}(k_{\beta}u_{\lambda} + k_{\lambda}u_{\beta}) \\
&\qquad + \eta_{\beta\lambda}(k_{\alpha}u_{\mu} + k_{\mu}u_{\alpha}) - \eta_{\alpha\beta}(k_{\lambda}u_{\mu} + k_{\mu}u_{\lambda}) - \eta_{\lambda\mu}(k_{\alpha}u_{\beta} + k_{\beta}u_{\alpha})\}\,d\mathrm{D}_1 \\
&\quad + 2\lambda^2(u_{\alpha}u_{\beta}k_{\lambda}k_{\mu} + u_{\lambda}u_{\mu}k_{\alpha}k_{\beta})\,d\mathrm{D},
\end{aligned}$$

où

$$\mathrm{D}(x) = \int_{C+} d\mathrm{D} = \frac{-1}{2(2\pi)^3}\int_{C+}(e^{ikx} - e^{-ikx})\,d\Omega(k),$$

$$\mathrm{D}_1(x) = \int_{C+} d\mathrm{D} = \frac{-1}{2(2\pi)^3}\int_{C+}(e^{ikx} + e^{-ikx})\,d\Omega(k).$$

Pour le tenseur de courbure, il vient

$$[\mathrm{R}_{\alpha\beta\gamma\delta}, \mathrm{R}_{\lambda\mu\nu\rho}] = \frac{k^2}{4}\frac{\bar{h}}{i}\widehat{\sum}\widehat{\sum}\,\partial_{\alpha\gamma\lambda\nu}\left(\eta_{\beta\mu}\eta_{\delta\rho} + \eta_{\beta\rho}\eta_{\delta\mu} - \frac{2}{3}\eta_{\beta\delta}\eta_{\mu\rho}\right)\mathrm{D}.$$

Si l'on munit V_4 de la métrique conforme [3], on a les relations

$$[\mathrm{R}_{abcd}, \mathrm{R}_{ijkl}] = \frac{k^2}{4}\frac{\bar{h}}{i}\widehat{\sum}\widehat{\sum}\,\partial_{acik}(\eta_{bj}\eta_{dl} + \eta_{bl}\eta_{dj} - \eta_{bd}\eta_{jl})\,\mathrm{D},$$

identiques à celles de Lichnerowicz [1].

Pour les potentiels électromagnétiques, il vient

$$[\alpha_{0i}, \alpha_{0j}] = \frac{\bar{h}}{i}\left\{-\eta_{ij}\,\mathrm{D} + \int_{C_-}(u_i k_j + u_j k_i)\,d\mathrm{D}\right\},$$

d'où l'on déduit les relations de commutation classiques pour le champ. Toutes les relations de commutation figurant dans cette Note sont compa-

tibles avec les conditions supplémentaires, et en particulier avec les conditions d'isothermie, qui englobent la condition de Lorentz.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Annali di Matem*, 4e série, 50, 1960, dont nous reprenons les notations.

(2) PH. DROZ-VINCENT, *Thèse*, Paris, 1959.

(3) F. HENNEQUIN, *Thèse*, 1956 (Gauthier-Villars, 1958).

(4) A. CAPELLA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2140.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les fonctions d'onde non relativistes associées au corpuscule étendu.* Note (*) de MM. **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

La Mécanique ondulatoire non relativiste des corpuscules étendus est caractérisée par son invariance sous le groupe des transformations galiléennes avec rotation qui est le produit direct du groupe de Galilée et du groupe R_3 des rotations tridimensionnelles. Du produit direct des représentations irréductibles de ces deux derniers groupes, on déduit les fonctions d'onde non relativistes associées au corpuscule étendu.

1. Dans une précédente Note ([1]) en collaboration avec M. Louis de Broglie, nous avons proposé de substituer le rotateur relativiste à la particule sans dimensions comme fondement classique de la théorie des quanta. Nous nous proposons ici d'examiner les conséquences de ce postulat à l'approximation non relativiste.

Au niveau classique, la particule étendue peut être représentée par une sphère dont le mouvement est décrit par la vitesse v_k de son centre et la vitesse angulaire ω_k, exprimée en fonctions des angles d'Euler $\theta_k = \{\varphi, \theta, \psi\}$, de rotation autour de ce point. Les équations du mouvement se déduisent alors du lagrangien :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m \mathrm{V}_k \mathrm{V}_k + \frac{1}{2} \mathrm{I}\, \omega_k \omega_k, \tag{1}$$

où m est la masse de la particule et I son moment d'inertie par rapport à son centre.

La relation (1) fournit également l'hamiltonien H :

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2m} p_k p_k + \frac{1}{2\mathrm{I}} \pi_k \pi_k, \tag{2}$$

où p_k et π_k sont les moments canoniquement conjugués respectivement aux coordonnées x_k du centre de la particule et aux trois angles d'Euler θ_k.

La quantification du mouvement est obtenue immédiatement en remplaçant les crochets de Poisson :

$$[p_k, x_k] = -1, \qquad [\pi_k, \theta_k] = -1$$

par les commutateurs :

$$[p_k, x_k] = -j\hbar, \qquad [\pi_k, \theta_k] = -j\hbar \qquad (j = \sqrt{-1}), \tag{3}$$

ce qui a pour conséquence d'associer à la particule étendue une onde représentée mathématiquement par un vecteur d'un espace fonctionnel qu'on va maintenant déterminer mais dont chaque composante $\psi(x_k, \theta_k)$ satisfait à l'équation $\mathrm{H}\psi(x_k, \theta_k) = \mathrm{E}\psi(x_k, \theta_k)$ soit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{1}{2\mathrm{I}} \mathrm{J}_k \mathrm{J}_k - \chi^2\right)\psi(x_k, \theta_k) = 0, \tag{4}$$

avec

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

$$J_k J_k = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\psi^2} - 2\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi\,\partial\psi} \right) \right],$$

où J_k sont les projections des opérateurs π_k sur les axes de coordonnées et où χ est un scalaire.

2. L'équation (4) est invariante sous le groupe G′ des transformations galiléennes avec rotation :

$$(5) \qquad \begin{cases} x'_k = \Lambda_{kj} x_j + v'_j t, \\ t' = t, \end{cases}$$

où v'_j est un vecteur constant et Λ_{kj} la matrice 3×3 des cosinus directeurs exprimés en fonction des angles d'Euler θ_k dans la rotation d'un trièdre-trirectangle.

Comme il est bien connu, G′ possède deux sous-groupes, d'une part le groupe G des transformations galiléennes sans rotation

$$(6) \qquad x'_i = x_i - v_i t,$$

D'autre part le groupe des rotations-tridimensionnelles R_3. En outre, ces deux groupes sont normaux et ils n'ont en commun que la transformation identité. Donc G′ est le produit direct de G par R_3 :

$$(7) \qquad G' = G . R_3.$$

On en conclut que les représentations irréductibles de G′ sont obtenues en effectuant le produit direct des représentations irréductibles de G et de R_3. Mais comme G est abélien, ses représentations irréductibles sont à une dimension et l'on sait en outre qu'elles sont solution de l'équation de Schrödinger :

$$j\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi$$

soit (dans la suite on se place dans un système d'unités où $h = 1$)

$$(8) \qquad \psi(x_k, t) = e^{j(\vec{k}.\vec{x} - \omega t)}.$$

Quant aux représentations irréductibles de R_3, elles sont bien connues ([2]). Par exemple pour $D^{1/2}\{\varphi, \theta, \psi\}$, on a

$$(9) \qquad \mathcal{D}^{\frac{1}{2}}\{\varphi, \theta, \psi\} = \pm \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} e^{-\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} & -\sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{j}{2}(\varphi-\psi)} \\ \sin\frac{\theta}{2} e^{-\frac{j}{2}(\varphi-\psi)} & \cos\frac{\theta}{2} e^{\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix}.$$

Une représentation irréductible de G′ sera donc

$$(10) \qquad \begin{pmatrix} e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \cos\frac{\theta}{2} e^{-\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} & -e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{j}{2}(\varphi-\psi)} \\ e^{(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \sin\frac{\theta}{2} e^{-\frac{j}{2}(\varphi-\psi)} & e^{j(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \cos\frac{\theta}{2} e^{\frac{j}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix}.$$

3. De la matrice (10), on extrait immédiatement les quatre fonctions d'onde

$$
(11)\quad
\begin{cases}
\Psi_1(x_k, \theta_k, t) = e^{i(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} e^{\frac{i}{2}(\varphi+\psi)} \\ \sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{i}{2}(-\varphi+\psi)} \end{pmatrix}, \\
\Psi'_1(x_k, \theta_k, t) = e^{i(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{i}{2}(-\varphi+\psi)} \\ -\cos\frac{\theta}{2} e^{\frac{i}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix}, \\
\Psi_2(x_k, \theta_k, t) = e^{i(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \begin{pmatrix} -\sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{i}{2}(\varphi-\psi)} \\ \cos\frac{\theta}{2} e^{-\frac{i}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix}, \\
\Psi'_2(x_k, \theta_k, t) = e^{i(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)} \begin{pmatrix} -\cos\frac{\theta}{2} e^{-\frac{i}{2}(\varphi+\psi)} \\ -\sin\frac{\theta}{2} e^{\frac{i}{2}(\varphi+\psi)} \end{pmatrix};
\end{cases}
$$

caractérisées par un signe constant de l'angle ψ dans les exponentielles.

Ces quatre fonctions $\Psi(x_k, \theta_k, t)$ sont du type $\Psi(x_k, t)\,\Phi(\theta_k)$ où $\Psi(x_k, t)$ satisfait à l'équation de Schrödinger et où $\Phi(\theta_k)$ est un spineur à deux composantes, solution de l'équation

$$
(12)\qquad (\sigma_k J_k - \chi_1)\,\Phi(\theta_k) = 0,
$$

σ_k sont les trois matrices de Pauli et $\chi_1 = h/2 \pm \sqrt{\chi^2 + h^2/4}$.

D'une façon analogue, l'on déduirait les fonctions d'onde correspondant à la représentation $\mathcal{D}^1(\varphi, \theta, \psi)$, elles sont du type

$$
(13)\qquad e^{i(\vec{k}.\vec{x}-\omega t)}\,A_i(\varphi, \theta, \psi) \qquad (i = 1, 2, 3),
$$

où $A_i(\theta, \varphi, \psi)$ est un vecteur à trois dimensions, solution de

$$
(14)\qquad J_k J_k - \chi^2)\,A_i(\varphi, \theta, \psi) = 0.
$$

Les propriétés des spineurs $\Phi(\theta_k)$ et des vecteurs $A_i(\varphi, \theta, \psi)$ sont données dans une étude à paraître ultérieurement ([3]).

(*) Séance du 2 mai 1960.

([1]) L. DE BROGLIE, P. HILLION et J. P. VIGIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2255.

([2]) *Voir* par exemple : E. P. WIGNER, *Group theory*, Academic Press.

([3]) P. HILLION et J. P. VIGIER, *Ondes associées à une structure interne des particules* (à paraître aux *Annales de l'Institut Henri Poincaré*).

THERMODYNAMIQUE. — *Influence de la viscosité chimique et d'un transfert de chaleur sur la célérité du son et la vitesse au col d'un écoulement permanent.* Note de MM. **Max Serruys** et **Pierre Magot-Cuvrû**, présentée par M. Armand de Gramont.

La théorie classique de la propagation d'un petit ébranlement dans un fluide élastique conduit, pour la vitesse de cette propagation u, à l'expression générale d'Hugoniot :

(1) $$u^2 = \frac{dp}{d\rho}$$

(d'où l'on déduit habituellement la « vitesse du son » dans le milieu considéré en admettant que l'évolution du fluide au passage de l'onde est isentropique).

De même, pour un écoulement permanent s'effectuant dans une tuyère ou un canal de section Σ variable ou invariable, avec la vitesse W, la mécanique des fluides donne la relation de Barré de Saint-Venant :

$$d\left(\frac{W^2}{2}\right) = W\,dW = -\frac{dp}{d\rho} = W^2\frac{dW}{W},$$

tandis que l'équation de continuité correspondant à un débit-masse μ donne

$$\mu = \rho\Sigma W,$$

d'où

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\Sigma}{\Sigma} + \frac{dW}{W} = 0$$

donc, pour une section Σ constante,

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dW}{W} \quad \text{et} \quad W^2\frac{dW}{W} = -\frac{dp}{\rho}$$

donc

(2) $$W^2 = \frac{dp}{d\rho}.$$

Apparemment, la célérité du son u, la vitesse au col d'une tuyère W et la vitesse d'un fluide dans un canal de section constante, sont donc définies par la même formule, mais il est clair qu'en réalité la valeur de $dp/d\rho$ qui représente la compressibilité du fluide diffère suivant le phénomène envisagé, en fonction des caractéristiques thermodynamiques de l'évolution correspondante (c'est-à-dire suivant que cette évolution est adiabatique ou non, mécaniquement et chimiquement réversible, ou seulement mécaniquement réversible, ou irréversible).

D'une manière plus précise on peut, par application des deux premiers principes de la thermodynamique, mettre $dp/d\rho$ sous les formes suivantes où dQ est la chaleur reçue de l'extérieur :

(3) $$\frac{dp}{d\rho} = \frac{p}{\rho}\,\frac{dH + dQ}{dU + dQ}$$

ou, en posant $(dp/p)/(d\rho/\rho) = \Gamma$,

$$\frac{dp}{d\rho} = \Gamma \frac{p}{\rho}. \tag{4}$$

On voit sur ces formules que :

1° si le fluide évolue réversiblement sans changement de composition chimique notable et si l'on désigne par γ le rapport des chaleurs spécifiques principales ordinaires dudit fluide, on retrouve la formule classique $dp/d\rho = \gamma\,(p/\rho)$;

2° si le fluide évolue isentropiquement avec modification de son équilibre chimique et si l'on désigne par $\bar{\gamma}$ le rapport des chaleurs spécifiques principales *apparentes*, on a

$$\frac{dp}{d\rho} = \bar{\gamma}\,\frac{p}{\rho} = \frac{p}{\rho}\,\frac{dH}{dU};$$

3° s'il y a transfert de chaleur ou irréversibilité, $dp/d\rho$ ne peut plus être calculé que par la formule (3) [ou par la formule (4) en donnant à Γ la valeur convenable].

De toute manière, il faut *exprimer dH et dU sous forme explicite.*

Nous avons montré, pour un système gazeux formé de $\mathfrak{M}$ moles composés de m_l molécules de symbole M_l et de a_k atomes de symbole A_k (l et k étant quelconques et la chaleur de formation d'une mole M_l à partir de ses atomes étant $Q^{T}_{pM_l}$) que dH pouvait s'écrire :

$$dH^{T}_{\mathfrak{M}} = \sum_{1}^{n} m_l\,dH_{M_l} + \sum_{1}^{p} a_k\,dH_{A_k} - \sum_{1}^{n} Q^{T}_{pM_l}\,dm_l \qquad (\text{avec } dU_{\mathfrak{M}} = dH_{\mathfrak{M}} - \mathfrak{M}\,R\,dT).$$

Nous avons montré aussi comment par le choix d'équations d'action de masse appropriées, il était possible de résoudre entièrement le système algébrique non homogène donnant la composition molaire à l'équilibre. Si l'on écrit alors les équations précédentes sous leur forme différentielle et qu'on y porte les compositions molaires obtenues antérieurement, il vient un nouveau système algébrique du premier degré qui donne immédiatement les variations de l'équilibre cherchées. Les compositions molaires et leurs variations ainsi obtenues sous forme *entière* portées en dH et dU donnent alors sous forme *explicite* la valeur de Γ cherchée.

Pour un gaz diatomique, l'hydrogène par exemple, la valeur de $\bar{\gamma}$ isentropique s'écrit s'il y a évolution et équilibre thermodynamiques :

$$\bar{\gamma}^{P.T.}_{\mathfrak{M}} = \cfrac{1}{1 - \cfrac{\left(1 + \sqrt{\cfrac{1}{1 + 4K_pP}}\right)R}{\left\{\left(1 - \sqrt{\cfrac{1}{1 + 4K_pP}}\right)C^{T}_{pH_2} + 2\sqrt{\cfrac{1}{1 + 4K_pP}}\,C^{T}_{pH} + \cfrac{1}{2R}\left(\cfrac{Q_{pH_2}}{T}\right)^2\sqrt{\cfrac{1}{1 + 4K_pP}}\left(1 - \cfrac{1}{1 + 4K_pP}\right)\right\}}}.$$

A 4 000° sous 5 atm on obtient $\bar{\gamma} = 1,041$.

Dans les mêmes conditions, mais s'il n'y a pas évolution thermodynamique, il suffit d'éliminer dans l'expression le dernier terme inférieur, on obtient dans ce cas $\gamma = 1,392$. Les célérités du son correspondantes sont donc dans le rapport de 1,15 à 1.

On voit, dans l'expression de Γ, que s'il n'y a pas pratiquement dissociation (donc pour K_{pH_2} tendant vers l'infini) celle-ci se ramène à

$$\gamma = \frac{C_{pH_2}}{C_{vH_2}}.$$

De toutes manières, on constate par ce qui précède, que les vitesses ou sections correspondant à la célérité du son et au col d'une détente en régime permanent coïncident, ou non, suivant que l'évolution du fluide au passage de petits ébranlements est de même nature (ou tout au moins correspond à la même compressibilité et au même Γ), que l'évolution du même fluide dans ladite détente, ou non. En particulier pour des écoulements adiabatiques et mécaniquement réversibles, la vitesse, et la section correspondant au col et la célérité du son ne coïncident que si la viscosité chimique se manifeste de la même manière dans les deux cas; *et ceci montre que la mesure de la vitesse du son dans un fluide en cours de détente peut constituer un moyen d'évaluer sa viscosité chimique.*

Bien entendu, et comme nous l'avions antérieurement mentionné, un apport externe de chaleur doit, d'après la formule (3), déplacer l'une par rapport à l'autre la section sonique et le col.

On n'oubliera pas que dans un écoulement permanent de section constante, c'est la vitesse locale W qui détermine $dp/d\rho$ (ou Γ) et non l'inverse.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Conditions pour obtenir des transistrons au germanium par double diffusion.* Note (*) de M. **René Deschamps**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La construction de transistrons par double diffusion et leur utilisation en haute fréquence posent divers problèmes physiques. Nous étudierons ici l'opération par laquelle est produite la structure *npn*.

1. *Analyse d'une opération de diffusion.* — Considérons une impureté qui diffuse dans un semi-conducteur, le long d'une direction x, et soit D son coefficient de diffusion. La concentration de l'impuretée, $C(x, t)$, est solution de l'équation de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} C). \tag{1}$$

Si D est indépendant de x et de t, la solution de cette équation est

$$C = \int_0^{\infty} [g(k)\cos kx + h(k)\sin kx]\exp(-k^2 Dt)\,dk. \tag{2}$$

Les fonctions $g(k)$ et $h(k)$ de cette formule peuvent se déduire de la connaissance de la distribution de l'impureté au temps $t = 0$. Soit $C(x, 0) = f(x)$ cette distribution

$$C = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x')\exp\left[-\frac{(x - x')^2}{4Dt}\right] dx'. \tag{3}$$

Cette solution est valable pour un semi-conducteur infini. S'il s'agit d'une plaquette d'épaisseur h, nous pouvons nous ramener au cas d'un corps infini par la « méthode des images » ([1]) qui permet de respecter les conditions aux limites. Ces dernières sont, pour une diffusion à concentration superficielle constante

$$C = C_0 \quad \text{pour} \quad 0 < x < h \quad \text{et} \quad t = 0;$$
$$C = C_s \quad \text{pour} \quad x = 0, \quad x = h \quad \text{et} \quad t > 0$$

et nous prendrons, comme fonction $f(x)$, une fonction en créneaux

$$f(x) = C_s + (C_s - C_0) \quad \text{pour} \quad (2n-1)h < x < 2nh,$$
$$f(x) = C_s - (C_s - C_0) \quad \text{pour} \quad 2nh < x < (2n+1)h.$$

La formule (3) devient alors, Θ désignant la fonction erreur

$$C = C_s + (C_s - C_0)\sum_{-\infty}^{+\infty} (-1)^n \Theta\left(\frac{nh - x}{2\sqrt{Dt}}\right). \tag{4}$$

On constate donc que, si h est fini, la solution valable pour $h\infty$:

$$C = C_s - (C_s - C_0)\,\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{5}$$

doit être corrigée d'une quantité Δ. En première approximation

$$\Delta = (C_s - C_0)\left[\Theta\left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \Theta\left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \tag{6}$$

Pour des plaquettes d'épaisseur $h \simeq 1$ mm, Δ est négligeable.

2. *Étude de la diffusion-évaporation.* — Considérons un semi-conducteur contenant une impureté de concentration C_0 et chauffé sous vide. L'évaporation de l'impureté entretient un gradient superficiel de concentration et s'accompagne de la diffusion d'impuretés plus profondes vers la surface. La quantité évaporée est proportionnelle à la concentration superficielle; soit K la constante de proportionnalité. Les conditions aux limites, pour une géométrie semi-infinie, sont les suivantes :

$$\begin{cases} C(\infty, t) = C_0; \qquad C(x, 0) = C_0, \\ KC - D\dfrac{\partial C}{\partial x} = 0 \qquad \text{pour} \quad x = 0. \end{cases} \tag{7}$$

La solution de l'équation de Fick est alors [2] :

$$\frac{C}{C_0} = \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \left(\exp\frac{xK + K^2 t}{D}\right)\left[1 - \Theta\left(K\sqrt{\frac{t}{D}} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \tag{8}$$

Si le semi-conducteur contenait initialement des accepteurs et des donneurs, de concentration respective C_{0D} et C_{0A} ($C_{0D} > C_{0A}$), une jonction sera obtenue par diffusion-évaporation si

$$D_0 K_A^2 < D_A K_D^2. \tag{9}$$

3. *Conditions pour obtenir une structure npn par double diffusion.* — Nous appelons double diffusion l'opération consistant à faire diffuser deux impuretés, soit simultanément, soit successivement.

L'indice 1 désignera l'impureté dominante dans le semi-conducteur avant diffusion; nous supposerons que c'est un donneur. Les indices 2 et 3 désigneront les deux impuretés ajoutées : 2 est un accepteur et 3 un donneur.

Pour une double diffusion simultanée, on obtient deux jonctions si

$$C_{s3} > C_{s2}; \qquad D_3 < D_2. \tag{10}$$

Dans le germanium, ces conditions ne sont pas remplies, et l'on est amené à faire deux diffusions successives. Les conditions pour obtenir deux jonctions sont alors

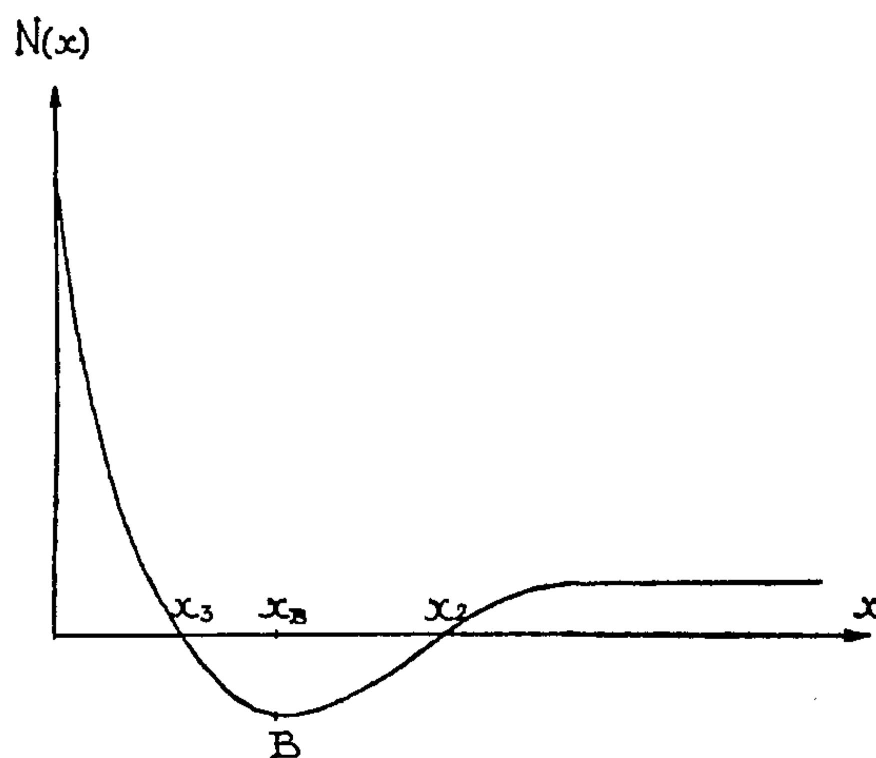
$$C_{s3} > C_{s2}; \qquad D_3 t_3 < D_2 t_2 \tag{11}$$

t_3, temps de diffusion du donneur (2e diffusion);
t_2, temps total de diffusion de l'accepteur (1re + 2e diffusion).

Une autre possibilité pour obtenir deux jonctions dans le germanium est de faire une diffusion-évaporation suivie d'une diffusion de donneur; l'inégalité (9) étant automatiquement satisfaite pour le germanium, il

suffira de réaliser la diffusion du donneur de façon telle que sa concentration superficielle soit supérieure à C_{0A} et que sa profondeur de pénétration soit inférieure à la profondeur de la première jonction.

4. *Paramètres de la structure npn obtenue par double diffusion.* — Dans ces conditions, la double diffusion conduit à une concentration de porteurs de charge non compensés N (x) (*figure*). Nous avons calculé de façon



approchée les profondeurs des jonctions, x_3 et x_2, et les coordonnées du point B, x_B et N_B. Les formules sont très similaires pour la double diffusion et la diffusion-évaporation suivie de diffusion. Dans le premier cas par exemple, elles s'écrivent, en posant $\sqrt{Dt} = \lambda$:

$$x_3^2 = \frac{4\lambda_3^2\lambda_2^2}{\lambda_2^2 - \lambda_3^2} \operatorname{Log} \frac{C_{s3}\lambda_3}{C_{s2}\lambda_2}; \qquad x_B^2 = \frac{4\lambda_3^2\lambda_2^2}{\lambda_2^2 - \lambda_3^2} \operatorname{Log} \frac{C_{s3}\lambda_2}{C_{s2}\lambda_3};$$

$$N_B^2 = \frac{C_{s2}C_{s3}}{\pi} \left(\frac{\lambda_2^2 - \lambda_3^2}{\lambda_2\lambda_3}\right)^3 \left(\frac{C_{s2}\lambda_3}{C_{s3}\lambda_2}\right)^{\frac{\lambda_2^2+\lambda_3^2}{\lambda_2^2-\lambda_3^2}} \left(\operatorname{Log} \frac{C_{s3}\lambda_2}{C_{s2}\lambda_3}\right)^{-1}.$$

La mise en œuvre de la double diffusion et les propriétés des transistrons obtenus par cette méthode seront décrites ultérieurement.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) W. Jost, *Diffusion in solids, liquids, gases*, Acad. Press, 1952.

(2) K. Lehovec, K. Schoem et R. Zuleeg, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 420.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Image de télévision lente transmise sur une liaison téléphonique ou radiotéléphonique.* Note (*) de MM. **André Cazalas** et **Bernard Picot**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On sait que le signal des images de télévision radiodiffusées occupe une bande de fréquence dont la largeur dépend du nombre de lignes de balayage et de la netteté de l'image qu'on désire obtenir. Actuellement cette largeur de bande varie de 3 à 10 MHz et ne peut être transmise sur les liaisons téléphoniques ou radiotéléphoniques d'usage courant.

Différents systèmes ont été proposés pour réduire la redondance du signal et, par conséquent, la largeur de bande : modulation codée, balayage à vitesse variable, signal différentiel, etc. mais pour des raisons de simplicité, on est conduit à conserver les balayages classiques à lignes parallèles et à vitesse constante. Dans ces conditions, la réduction de la largeur de bande s'obtient simplement en réduisant les vitesses de balayages.

Si l'on considère d'autre part les distorsions d'amplitude et de temps de propagation de groupe, la largeur de bande utilisable des circuits téléphoniques en service est voisine de 1000 Hz. A partir de ce nombre et des hypothèses précédentes on détermine la durée minimale de transmission d'une image : environ 100 s, pour une netteté correspondant à une décomposition de l'image en 200 000 éléments, soit 400 lignes et 500 points par ligne.

Il est bien évident que pour des temps aussi longs les balayages à lignes ou à points intercalés ne peuvent être pris en considération.

En admettant que l'image analysée ait une surface de 1 cm^2 et reçoive un éclairement de 10 lx le flux élémentaire est de 5.10^{-9} lm, de sorte qu'un système d'analyse sans accumulation, dont l'ancêtre est le disque de Nipkow, fournirait un courant de 5.10^{-13} A en utilisant une cellule de 100 μA/lm. Quoique nous ayons réalisé des amplificateurs stables alimentés par le secteur ayant ces performances, nous avons préféré un tube d'analyse à accumulation à cible photoconductrice.

En admettant que le condensateur constitué par la cible soit déchargé par le courant de faisceau pendant la durée d'exploration de l'image, on voit que le courant de sortie est inversement proportionnel à cette durée, de sorte que le courant issu de la plaque-signal serait environ 2 500 fois plus faible que dans les systèmes de télévision classiques.

L'augmentation de la résistance de charge permettrait de compenser partiellement cette difficulté, mais la résistance d'obscurité de la photocathode est insuffisante pour fournir un relief de potentiel utilisable par les méthodes habituelles.

Cette difficulté n'a pu être surmontée que grâce à l'emploi du procédé de modulation du faisceau dû à R. Barthelemy et employé dans les tubes

analyseurs à électrons lents qu'il a contribué à perfectionner sous le nom d'isoscope. Le signal de sortie a la forme d'une fréquence porteuse modulée par le signal d'image et son amplification est beaucoup plus facile. Le signal de télévision est finalement obtenu après amplification, écrêtage et détection. Il est transmis par modulation d'amplitude d'une porteuse avec une atténuation de la bande latérale supérieure.

Les signaux de synchronisation sont constitués par de courtes émissions d'une fréquence nettement différente de celle transportant le signal de télévision par exemple 1000 Hz au lieu de 1700. Un filtre très simple permet ainsi d'obtenir avec une sécurité excellente la synchronisation du récepteur.

L'analyse du spectre des fréquences transmises montre que la puissance est concentrée au voisinage des fréquences porteuses. Elles ont été choisies en dehors de la bande qui, sur les circuits téléphoniques, est réservée à des signaux d'exploitation.

La reconstitution de l'image dans le récepteur pose aussi des problèmes dus principalement à l'intervalle de temps relativement long qui sépare deux images successives.

En utilisant un tube cathodique on constate que la phosphorescence des écrans luminescents actuels est insuffisante et que leur faible luminance exigerait une observation dans l'obscurité totale. Nous avons préféré utiliser un écran simplement constitué par du chlorure de potassium qui se colore en violet pourpre sous l'action du bombardement électronique suivant le phénomène découvert par Goldstein (1) puis étudié par l'École de Pohl (2) et de nombreux autres auteurs. L'effacement est obtenu par chauffage de la feuille de mica supportant l'écran; on utilise pour cela l'effet Joule produit dans une couche conductrice transparente formée sur le mica.

Un récepteur du genre fac-similé muni de papier électrosensible nous a aussi donné de bons résultats.

Dans les cas spéciaux où la simplicité du récepteur n'est pas essentielle, on pourrait utiliser un tube à accumulation d'image (3), ou un transformateur de standard (4), (5). Dans ce cas, l'image est produite sur un récepteur de télévision construit pour recevoir les émissions radiodiffusées.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) GOLDSTEIN, *Z. Instrumentenkunde*, 16, 1896, p. 211.

(2) POHL, *Physik Z.*, 39, 1938, p. 36.

(3) CAZALAS, Brevet français nº 1.007.587 du 4 janvier 1950.

(4) CAZALAS, *Congrès international de Télévision*, Milan, septembre 1949.

(5) CAZALAS, *Onde électrique*, 21, avril 1951, p. 178.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le comportement d'un amplificateur à transistor non linéaire au voisinage de sa limite de stabilité.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Charles Camichel.

On montre qu'une équation différentielle-fonctionnelle homogène d'ordre 1 peut admettre une solution périodique. Les conditions d'existence de cette solution périodique permettent d'établir la limite de stabilité de l'amplificateur.

Dans les amplificateurs à transistors fonctionnant à un taux de réaction élevé apparaît un effet non linéaire [1], qui a été attribué à une variation du temps de transit des porteurs du courant avec le niveau du signal [2]. Dans ces conditions l'amplificateur est décrit par une équation de la forme

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} T_0 u'(t) = -u(t) - kH\,u(t-f) + V_e(t) + T_0 V'_e(t), \qquad u(0) = h, \\ f(u) = r_0 + r_1 u(t) + r_2 u^2(t) + \ldots, \end{array}\right.$$

où k est le gain statique de l'amplificateur sans réaction, f_0 sa fréquence de coupure à — 3 dB, $2\pi f_0 T_0 = 1$, kH le gain en boucle ouverte, V_e le signal d'entrée, $u = V_e - HV_s$ l'erreur, V_s le signal de sortie et r_0, r_1, ... des constantes.

Limitons-nous à l'étude de (1) lorsque $r_i = 0$, $i > 2$ et V_e un échelon de hauteur h. Posant $v(t) = u(t) - c$, $T_0\alpha = -1$, $T_0\beta = -kH$, $(\alpha+\beta)c = \alpha h$, $(\alpha + \beta)a_0 = \beta h$, $c_0 = r_0 + r_1 c + r_2 c^2$, $c_1 = r_1 + 2r_2 c$, $c_2 = r_2$, l'équation (1) se réduit à

$$(2)\qquad \left\{\begin{array}{l} v'(t) = \alpha v(t) + \beta v(t-f), \qquad v(0) = a_0, \\ f(v) = c_0 + c_1 v(t) + c_2 v^2(t). \end{array}\right.$$

Examinons maintenant dans quel cas (2) admet une solution périodique, et déterminons la forme des solutions de (2) au voisinage de cette solution périodique. La solution générale de (2) n'étant pas exprimable explicitement par des fonctions déjà tabulées, il faut chercher la solution périodique par une méthode numérique ou par une méthode approchée. Adoptons la seconde possibilité et ne considérons que les solutions *analytiques*.

Dans ce cas l'équation (2) peut être considérée comme essentiellement d'ordre 2, et l'on aura une bonne représentation des propriétés de $v(t)$ en posant

$$(3)\qquad v(t-f) = v(t) - f(v)\,v'(t) + \frac{1}{2}f^2(v)\,v''(t) + O\left(\frac{1}{6}c_0^3\right).$$

Substituant (3) dans (2) on obtient l'équation approchée

$$(2a)\qquad \frac{d^2 v}{dt^2} - 2\,\frac{1+\beta f}{\beta f^2}\,\frac{dv}{dt} + 2\,\frac{\alpha+\beta}{\beta f^2}\,v = 0,$$

qui peut s'étudier par les méthodes de la Mécanique non linéaire. En effet, le seul point singulier de (2 a) dans le plan de phase (v', v) est l'origine.

L'équation caractéristique de l'approximation linéaire de (2 a) étant

$$\beta c_0^2 \lambda^2 - 2(1+\beta c_0)\lambda + 2(\alpha+\beta) = 0,$$

ce point singulier est un foyer stable lorsque $-1 < \beta c_0 < 0$ et $(1+\beta c_0)^2 - 2\beta c_0^2(\alpha+\beta) < 0$, et instable lorsque $\beta c_0 < -1$.

Posant $\beta c_0^2 \omega^2 = 2(\alpha+\beta)$, $\beta c_0^2 \mu = 1 + \beta c_0$, (2 a) se ramène à

$$(2\,b)\qquad \frac{d^2 v}{dt^2} + \omega^2 v = 2\mu\left[\frac{c_0^2}{f^2}\,\frac{1+\beta f}{1+\beta c_0}\,\frac{dv}{dt} - \left(\frac{c_0^2}{f^2} - 1\right)\frac{\alpha+\beta}{1+\beta c_0}\,v\right],$$

où μ est un petit paramètre. Il est connu que pour $|\mu t| < 1$ les solutions voisines de la solution périodique de (2 b) peuvent s'exprimer sous forme d'un développement asymptotique en μ, avec une erreur de l'ordre de μ^m ([3]). Sauf dans les cas très exceptionnels, déjà pour $m = 1$ les solutions approchées de (2 b) possèdent le même caractère que la solution exacte. Se limitant donc à $m = 1$ on peut écrire

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} & v(t) = a(t)\cos\psi(t), \qquad a'(t) = 2\mu A(a), \qquad \psi'(t) = \omega + 2\mu B(a), \\ & A(a) = \frac{1}{2\pi\omega}\int_0^{2\pi}\left[a\omega\sin\psi\,\frac{1+\beta f}{1+\beta c_0}\,\frac{c_0^2}{f^2} + a\cos\psi\,\frac{\alpha+\beta}{1+\beta c_0}\left(\frac{c_0^2}{f^2}-1\right)\right]\sin\psi\,d\psi, \\ & B(a) = \frac{1}{2\pi\omega}\int_0^{2\pi}\left[\omega\sin\psi\,\frac{1+\beta f}{1+\beta c_0}\,\frac{c_0^2}{f^2} + \cos\psi\,\frac{\alpha+\beta}{1+\beta c_0}\left(\frac{c_0^2}{f^2}-1\right)\right]\cos\psi\,d\psi. \end{aligned}\right.$$

Or, A (a) et B (a) peuvent s'exprimer sous forme finie. Tenant compte de l'orthogonalité et de la symétrie, on a

$$(5)\qquad \left\{\begin{aligned} & 2\mu A = \frac{a}{\beta\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}\frac{\sin^2\psi\,d\psi}{(c_0 + c_1 a\cos\psi + c_2 a^2\cos^2\psi)^2} + \frac{a}{\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}\frac{\sin^2\psi\,d\psi}{c_0 + c_1 a\cos\psi + c_2 a^2\cos^2\psi}, \\ & 2\mu B = -\frac{1}{2}\omega + \frac{\omega c_0^2}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}\frac{\cos^2\psi\,d\psi}{(c_0 + c_1 a\cos\psi + c_2 a^2\cos^2\psi)^2}. \end{aligned}\right.$$

D'autre part, utilisant pour $m^2 - 4kn < 0$ les relations

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned} & F(k, m, n) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}\frac{d\psi}{k\cos^2\psi + m\cos\psi + n} = \frac{1}{k-m+n}\,\frac{1+q}{q\sqrt{2(p+q)}}, \\ & \qquad q^2 = \frac{k+m+n}{k-m+n}, \\ & G(k, m, n) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}\frac{\sin^2\psi\,d\psi}{k\cos^2\psi + m\cos\psi + n} \\ & \qquad = \frac{1}{(k-m+n)(1-2p+q^2)}\left(\frac{1+q}{\sqrt{2(p+q)}} - 1\right), \qquad p = \frac{n-k}{k-m+n}, \end{aligned}\right.$$

on obtient les équations à variables séparées :

$$(7)\qquad \left\{\begin{aligned} & a'(t) = 2aG(c_2 a^2, c_1 a, c_0) - \frac{2a}{\beta}G'_n(c_2 a^2, c_1 a, c_0), \\ & \psi'(t) = \frac{1}{2}\omega - \omega c_0^2 F'_k(c_2 a^2, c_1 a, c_0). \end{aligned}\right.$$

Il est connu [3] que les amplitudes des solutions périodiques de (2 b) sont données par les racines a_i non nulles de $A(a) = 0$, la stabilité de la solution correspondante étant déterminée par le signe de $A'(a_i)$. Lorsque $(1 + \beta c_0) A'(a_i) < 0$ la solution d'amplitude a_i est stable.

Pour $|a(t)|$ petit il est préférable de développer $A(a)$ et $B(a)$ en série :

$$a'(t) = \frac{a}{\beta c_0^2}\left[1 + \beta c_0 + \frac{1}{4}\left(\frac{\beta c_0 + 3}{c_0^2} - \frac{\beta c_0 + 2}{c_0} c_2\right) a^2 \right.$$
$$\left. + \frac{1}{8}\left(\frac{\beta c_0 + 3}{c_0^2} c_2^2 - \frac{3\beta c_0 + 12}{c_0^3} c_1^2 c_2 + \frac{5 c_0 + \beta c_1^2}{c_0^2} c_1^2\right) a^4 + \dots\right],$$

$$\psi'(t) = \omega\left[1 + \frac{3}{8 c_0^2}(3 c_1^2 - 2 c_0 c_2) a^2 + \frac{5}{16 c_0^2}(5 c_0 c_1^2 + 3 c_0 c_2^2 - 12 c_1^2 c_2) a^4 + \dots\right].$$

Si $-1 \leqslant 1 + \beta c_0 < 0$, (7) admet une solution périodique stable avec l'amplitude

$$a_1 \approx 2 c_0 \sqrt{\frac{-(1 + \beta c_0)}{c_1^2 (3 + \beta c_0) + c_0 c_2 (2 + \beta c_0)}}.$$

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2514.

(2) GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 822.

(3) BOGOLJUBOV et MITROPOLSKY, *Méthodes asymptotiques dans la théorie des vibrations non linéaires*, Moscou, 1958.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *De l'utilisation d'une diode à gaz à cathode chaude pour établir une interruption rapide et brève de la propagation d'ondes radioélectriques hyperfréquence.* Note de M. **Marcel Laporte**, présentée par M. Francis Perrin.

On expose les raisons qui ont conduit à proposer l'emploi d'une diode à gaz à cathode chaude comme plus avantageux que celui des diodes usuelles à électrodes froides.

Pour interrompre rapidement la propagation d'ondes hyperfréquence, il est connu d'employer des tubes à électrodes froides dont le gaz est ionisé (rendu conducteur), par le champ haute fréquence.

De tels tubes, dits T. R., sont en particulier utilisés dans les appareillages radar. Pour cette importante application, il est souhaitable :

1° que leur amorçage se déclenche avec un retard aussi faible que possible sur le début de l'émission de chaque train d'ondes afin d'éviter qu'avant ce déclenchement un apport trop grand d'énergie atteigne et détériore un récepteur sensible;

2° que le temps d'établissement de la décharge pendant lequel (l'interruption de la propagation étant incomplète), de l'énergie H. F. parvient au récepteur, soit aussi court que possible;

3° que la conductibilité électrique du T. R. disparaisse aussi rapidement que possible dès la fin de l'émission de façon que le récepteur reçoive intégralement l'énergie d'un signal radar faible, provenant d'un écho sur un obstacle rapproché.

Il nous a paru qu'on pouvait espérer obtenir avec une diode à gaz à cathode chaude, dans des conditions convenables d'emploi, des performances meilleures à ces différents points de vue qu'avec les diodes à électrodes froides.

Amorçage à moindre puissance. Retard moyen à l'amorçage diminué. — On sait que si l'on augmente progressivement la tension entre les électrodes d'une diode à cathode chaude, le courant thermoélectronique qui la traverse passe brusquement d'une valeur très faible, par exemple quelques centaines de microampères, à sa valeur de saturation, par exemple quelques ampères, dès qu'on atteint le potentiel d'ionisation du gaz, soit seulement 21,5 V si la diode contient du néon.

Cette augmentation résulte de ce que la formation d'ions positifs « même en petit nombre » suffit, en raison de leur faible mobilité, à neutraliser la charge spatiale cathodique qui annulait presque complètement, sous basse tension, l'émission thermoélectronique.

Il y a donc lieu d'espérer qu'en appliquant « en permanence » à une diode à cathode chaude une tension anodique très légèrement inférieure au potentiel d'ionisation du gaz, la superposition d'un champ H. F., même

s'il est de faible amplitude, donc de puissance faible, suffise à provoquer presque instantanément l'allumage de la diode et l'établissement d'une conductibilité électronique d'autant plus élevée que la cathode, du fait de sa température et de sa surface, sera susceptible de fournir un courant thermoélectronique de saturation de plus grande intensité.

D'autre part, le retard moyen à l'allumage ne peut être que diminué par la libération d'électrons-germes au voisinage de la cathode, point de départ le plus favorable pour l'ionisation du gaz le long de leurs parcours vers l'anode.

Diminution du temps de désionisation. — Les tubes T. R. à électrodes froides conservent un certain temps après le passage d'un train d'ondes à l'émission une conductibilité qui empêche de recevoir des signaux faibles. Cette conductibilité est attribuée aux électrons et aux ions subsistants dans le gaz.

Différents procédés sont employés pour accélérer leur disparition par recombinaison.

L'emploi d'une diode à cathode chaude se présente favorablement si l'on choisit la pression du gaz de façon que son ionisation par le champ H. F. demeure faible, la conductibilité de la diode étant assurée presque entièrement par le courant thermoélectronique de saturation, dont l'établissement n'exige que le nombre d'ions positifs nécessaires à la neutralisation de la charge spatiale cathodique.

En outre, l'application permanente à la diode d'une tension continue, un peu inférieure au potentiel d'ionisation du gaz, ne peut manquer d'entraîner vers les électrodes les électrons et les ions positifs, assurant la suppression de la conductibilité du tube suivant un mécanisme plus rapide que celui de la recombinaison.

En résumé : il nous est apparu comme devant se montrer avantageux, pour obtenir l'interruption rapide et brève d'une propagation d'ondes radioélectriques hyperfréquence, d'utiliser :

Une diode à gaz rare, à cathode chaude de grand pouvoir d'émission thermoélectronique à laquelle est appliquée en permanence une tension anodique légèrement inférieure au potentiel d'ionisation du gaz.

Ajoutons que, parmi les gaz rares, l'emploi de l'hélium paraît devoir être préconisé : ses ions positifs ont la plus grande mobilité en raison de leur plus faible masse, son potentiel d'ionisation est le plus élevé, ce qui permet l'application d'une tension anodique plus grande; ces deux circonstances sont favorables à l'entraînement rapide des ions, donc à la diminution du temps de désionisation.

Il a été indiqué qu'il paraissait convenable de limiter l'ionisation du gaz à celle qui est suffisante pour obtenir le courant de saturation de la cathode. Cette condition sera réalisée si l'on choisit la pression la plus élevée du domaine de pressions permettant un allumage sûr pour la puissance radioélectrique d'emploi à l'émission.

M. Jean Godart a bien voulu se charger de l'étude expérimentale de ce projet.

OPTIQUE. — *Sur le régime lumineux dans un milieu diffusant éclairé par une source ponctuelle.* Note de M[lle] **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Francis Perrin.

On applique la méthode de développement en série d'harmoniques sphériques à l'étude de la luminance dans un milieu diffusant infini et homogène éclairé par une source ponctuelle isotrope. Partant de la solution correspondant au problème, à symétrie sphérique et sans source, du transport des neutrons, on donne une expression très simple de la luminance pour le problème considéré.

Le problème de la pénétration et de la répartition de la lumière dans les milieux fortement diffusants, comme le brouillard et la mer, a surtout été étudié jusqu'ici dans le cas d'une couche plane infinie recevant l'éclairement solaire uniforme sur toute sa surface supérieure; mais un cas qui présente un grand intérêt pratique est celui de l'éclairage du milieu diffusant par une lampe placée dans ce milieu, cas qui revêt une forme mathématique plus complexe.

Nous considérerons ici le cas relativement simple d'une source ponctuelle O émettant d'une façon isotrope le flux total $4\pi\Phi$, placée dans une ampoule sphérique et entourée par un milieu diffusant homogène et infiniment étendu dans toutes les directions. Le milieu diffusant est caractérisé par le coefficient d'absorption totale K, le coefficient d'absorption apparente par diffusion $\varpi_0 K$ ($\varpi_0 \leqq 1$) et la fonction de phase (ou indicatrice de diffusion), que nous supposons développée en série de polynomes de Legendre :

$$\text{(1)}\qquad P(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}') = \sum_{m=0}^{M} (2m+1)\, b_m P_m\left[\cos(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')\right].$$

Le problème présente évidemment une symétrie sphérique de centre O et nous caractériserons un point M par sa distance optique au centre $\tau = K.\overline{OM}$; τ_s est le rayon optique de l'ampoule; une direction $\vec{\Omega}$ au point M sera repérée par l'angle θ avec $\overrightarrow{OM}$, ou mieux par $\mu = \cos\theta$.

La luminance $I(\tau; \mu)$ en M du rayonnement se propageant dans la direction μ peut être développée en série de polynomes de Legendre :

$$\text{(2)}\qquad I(\tau; \mu) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{N} (2n+1)\, A_n(\tau)\, P_n(\mu);$$

en utilisant les relations de récurrence et la propriété d'orthogonalité des polynomes de Legendre, on peut remplacer l'équation de transfert qui régit $I(\tau; \mu)$ par le système d'équations

$$\text{(3)}\qquad (n+1)\left[\frac{dA_{n+1}(\tau)}{d\tau} + \frac{n+2}{\tau} A_{n+1}(\tau)\right] + n\left[\frac{dA_{n-1}(\tau)}{d\tau} - \frac{n-1}{\tau} A_{n-1}(\tau)\right] + (2n+1)\, h_n A_n(\tau) = F(2n+1)\, b_n \tau^{-2} e^{-\tau},$$

où $n = 0, 1, 2, \ldots, N$; on a posé

(4) $$h_n = 1 - \varpi_0 b_n \quad \text{et} \quad F = \varpi_0 K^2 \Phi e^{\tau_s}.$$

Le système correspondant sans deuxième membre a été étudié, à propos du problème de transport des neutrons, par Davison [1]; il a montré que ce système admet des solutions de la forme $g_n(\nu_i)\, \tau^{-1/2} K_{n+1/2}(-\nu_i \tau)$, où $K_{n+1/2}$ est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et les $g_n(\nu_i)$ sont des fonctions définies par la relation de récurrence

(5) $$(n+1)\, g_{n+1}(\nu) + n g_{n-1}(\nu) + (2n+1)\, h_n \nu^{-1} g_n(\nu) = 0,$$

où g_0 arbitraire est pris égal à 1; on montre facilement que les valeurs ν_i qui rendent compatibles le système de $(N+1)$ équations définissant les g_n sont les racines de $g_{N+1}(\nu) = 0$. Davison a montré que les approximations d'ordre N impair sont les plus avantageuses et nous nous limiterons également à ce cas. On a alors dans le problème qui nous intéresse $(N+1)$ racines telles que $\nu_{-i} = -\nu_i$, dont une seule ν_1 est inférieure (ou égale) en valeur absolue à 1.

La solution du système (3) peut s'obtenir à partir de ceci par la méthode classique de variation des constantes et s'écrire

(6) $$A_n(\tau) = \sum_{i=-\frac{N+1}{2}}^{i=\frac{N+1}{2}} C_i(\tau)\, g_n(\nu_i)\, \tau^{-\frac{1}{2}} K_{n+\frac{1}{2}}(-\nu_i \tau),$$

où les dérivées des fonctions $C_i(\tau)$ sont définies par le système de $(N+1)$ équations à $(N+1)$ inconnues :

(7) $$\sum_i \frac{dC_i(\tau)}{d\tau} \left[n+1)\, g_{n+1}(\nu_i)\, \tau^{-\frac{1}{2}} K_{n+\frac{3}{2}}(-\nu_i \tau) + n g_{n-1}(\nu_i)\, \tau^{-\frac{1}{2}} K_{n-\frac{1}{2}} - (\nu_i \tau) \right] = F(2n+1)\, b_n \tau^{-2} e^{-\tau}$$

où $n = 0, 1, 2, \ldots, N$.

Le déterminant du système (7) peut s'écrire, après quelques combinaisons deux à deux des lignes paires et impaires et en tenant compte de l'expression

(8) $$K_{n+\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\, e^{-z} \varphi_n(z),$$

(9) $$\Delta = (-1)^{\frac{N+1}{4}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{N+1}{2}} \frac{3^2 . 5^2 . \ldots . N^2}{\prod_j \nu_j} \tau^{-(N+1)} \Delta',$$

où Δ' a pour terme général $g_n(\nu_i)\, \varphi_n(-\nu_i \tau)$.

Les $\varphi_n(z)$ sont des polynomes de degré n en $1/z$ satisfaisant la relation de récurrence

(10) $$\varphi_{n+1}(z) = \varphi_{n-1}(z) + (2n+1)\, z^{-1} \varphi_n(z).$$

En utilisant cette relation et la relation de récurrence des g_n, et en combinant à nouveau les lignes du déterminant on trouve que Δ' se réduit à

$$(11)\qquad \Delta' = (-2)^{\frac{N-1}{2}} \begin{vmatrix} g_0(\nu_1) & 0 & \dots \\ 0 & g_1(\nu_1) & \dots \\ g_2(\nu_1) & 0 & \dots \\ \dots\dots & . & \dots \\ g_{N-1}(\nu_1) & 0 & \dots \\ 0 & g_N(\nu_1) & \dots \end{vmatrix},$$

c'est-à-dire une constante facile à évaluer.

Le système (7) admet donc toujours des solutions données par la formule de Cramer $dC_i/d\tau = \Delta_i/\Delta$ pour $i = 0, 1, 2, \dots, N$. En faisant subir au déterminant Δ_i les mêmes transformations qu'à Δ on trouve que

$$(12)\qquad \Delta_i = F(-1)^{\frac{N+3}{4}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{N-1}{2}} \sqrt{\frac{2}{\pi\nu_i}}\, \frac{3^2.5^2\dots N^2}{\prod_{j\neq i}\nu_j}\, \tau^{-(N+2)} e^{-\tau(1+\nu_i)} \Delta'_i,$$

où Δ'_i se déduit de (11) en remplaçant le facteur $(-2)^{(N+1)/2}$ par $(-2)^{(N-1)/2}$ et les colonnes (i) et $(-i)$ respectivement par

$$(13)\qquad (\Pi_0^0, \Pi_1^N, \Pi_2^{N-1}, \Pi_3^N, \dots, \Pi_N^N) \quad \text{et} \quad (g_0(-\nu_i), g_1(-\nu_i), g_2(-\nu_i), g_3(-\nu_i), \dots, g_N(-\nu_i)).$$

Les Π_n^m sont des polynomes en $1/\tau$ de degré m dont les coefficients sont des combinaisons des b_n faciles à trouver. On obtient finalement

$$(14)\qquad \frac{dC_i(\tau)}{d\tau} = F\sqrt{\frac{\pi(-\nu_i)}{2}}\, \frac{e^{-\tau(1+\nu_i)}}{\tau}\, \frac{\Delta'_i}{\Delta_i} = F\sqrt{\frac{\pi(-\nu_i)}{2}}\, e^{-\tau(1+\nu_i)} \sum_{h=1}^{N+1} \frac{(-\alpha_i^h)}{\tau^h},$$

dont l'intégration immédiate donne

$$(15)\qquad C_i(\tau) = F\sqrt{\frac{\pi(-\nu_i)}{2}} \left\{ \sum_{h=1}^{N+1} \alpha_i^h \frac{E_h[\tau(1+\nu_i)]}{\tau^{h-1}} + D_i \right\},$$

où $E_n(x)$ est la fonction exponentielle intégrale définie par

$$(16)\qquad E_n(x) = x^{n-1} \int_x^\infty \frac{e^u}{u^n}\, du \qquad \text{pour } x \text{ quelconque.}$$

Les D_i sont des constantes d'intégration déterminées par les conditions aux limites : conditions au niveau de la source ($\tau = \tau_s$) et conditions à l'infini.

(1) B. Davison, *Neutron Transport Theory*, Oxford, Clarendon Press, 1958.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres infrarouges et isomérie thiocyanate-isothiocyanate des sulfocyanures complexes.* Note (*) de M. **André Tramer**, transmise par M. Auguste Rousset.

L'isomérie thiocyanate-isothiocyanate est un phénomène bien connu dans la Chimie organique. Les études plus récentes [1], [2], [3] de la structure cristalline des sulfocyanures minéraux ont révélé l'existence du même phénomène pour les sulfocyanures complexes.

Les sulfocyanures dont la structure est connue, peuvent être divisés en quatre groupes :

A. les sels ioniques : KSCN, Tl SCN, etc.;

B. les complexes thiocyanates, où l'ion SCN^- est lié à l'ion central par l'atome S : $K_2[Hg(SCN)_4]$, $K_2[Pt(SCN)_6]$, etc.;

C. les complexes isothiocyanates, où la liaison de coordination est entre le métal et l'azote : $K_2[Co(NCS)_4]$, $K_3[Cr(NCS)_6]$, etc.;

D. les sels dont la structure contient SCN^-, qui forme le « pont » entre deux atomes X identiques ou différents X et Y : X—SCN—X (Y) : Ag SCN, $Co Hg (SCN)_4$.

Les méthodes de diffraction des rayons X ne permettent pas pourtant de déterminer les variations des paramètres internes de l'ion SCN^- dans les différentes structures, ni de les distinguer rapidement.

Le spectre infrarouge de l'ion libre SCN^- contient trois fréquences : ν_1 (Σ) (C≡N) = 2 050 cm^{-1}. ν_3 (Σ) (C—S) = 750 cm^{-1} et ν_2 (π) (fréquence de déformation) = 470 cm^{-1} [4], [5]. A l'état cristallin, cette dernière bande est dédoublée, en raison de la suppression de la dégénérescence.

Nous avons étudié dans la région 700-4 000 cm^{-1}, qui contient les fréquences ν_1, ν_2 et 2 ν_3, les spectres infrarouges de nombreux sulfocyanures minéraux, à l'état cristallin (cristaux pulvérisés) et en solution. Les exemples les plus caractéristiques sont donnés dans le tableau I.

Les variations du spectre sont évidemment dues à la déformation de l'ion sous l'influence des liaisons intermoléculaires. Les résultats obtenus s'accordent bien avec les prévisions théoriques.

La structure de l'ion libre est intermédiaire [4], [5] entre

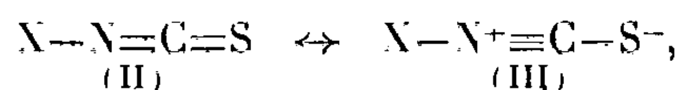


$$^{-}S—C\equiv N \leftrightarrow S=C=N^{-}.$$
$$\text{(I)} \qquad \text{(II)}$$

Cette structure est conservée dans les sels ioniques (A).

Dans les thiocyanates complexes (B), la liaison X—S—C≡N rend privilégiée la structure (I), ce qui se traduit par le renforcement de la liaison C≡N (ν_1 augmente à 2 090-2 120 cm^{-1}) et l'affaiblissement de la liaison C—S (abaissement de ν_3 à 690-730 cm^{-1}). Le fort changement de la fréquence de déformation (2 $\nu_2 \approx$ 800-900 cm^{-1}) ne s'explique pas si facilement.

Dans les isothiocyanates complexes (C), on peut envisager une structure intermédiaire entre



$$\underset{(II)}{X-N=C=S} \leftrightarrow \underset{(III)}{X-N^{+}\equiv C-S^{-}},$$

c'est-à-dire un renforcement de la liaison C—S et un effet plus faible sur la liaison C≡N. Nous avons trouvé $\nu_1 \approx 2\,080\text{-}2\,100\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_3 \approx 800\ \text{cm}^{-1}$ et $2\nu_2$ peu changé. Un effet semblable, mais moins fort, est produit dans NH_4SCN et dans les solutions aqueuses de KSCN.

TABLEAU I.

	ν_1.	$2\nu_2$.	ν_3.
SCN^- libre (sol. acétonique de KSCN).............	2 054	–	749
A.			
KSCN..................	2 049	968-951	747
RbSCN.................	2 048	961-949	747
CsSCN.................	2 053	972-948	752
B.			
$K_2Hg(SCN)_4$............	2 105	920-898-890-882	715
$(NH_4)_2Pt(SCN)_6$.........	2 128-2 123-2 119	923-857-837	699
$(NH_4)Ag(SCN)_2$.........	2 118-2 098	937-910-900-891	738-720
C.			
$K_2Zn(NCS)_4$, $4H_2O$......	2 089-2 070	966-955	816
$K_2Co(NCS)_4$, $4H_2O$......	2 088-2 074	920-895	819
$K_3Cr(NCS)_6$, $4H_2O$......	2 092	960-952	830
NH_4SCN................	2 072	949-932	751
KSCN (sol. aqueuse).....	2 067	945	750
D.			
$CoHg(SCN)_4$............	2 142-2 130	937-915-893	790
$ZnHg(SCN)_4$............	2 157-2 146	942-895	786
$CoPt(SCN)_6$............	2 166	926-848	732
$ZnPt(SCN)_6$............	2 169-2 166	921-841	725
$Hg_3[Cr(SCN)_6]_2$.........	2 136	950-917-893-877	801
$Pb_3[Cr(SCN)_6]_2$.........	2 130	936-912	806

Les composés de dernier type (D) sont, soit des sels des anions thiocyanates complexes avec les cations capables de former la liaison isothiocyanate, soit des sels d'anions isothiocyanates. Le changement des fréquences ν_1 et ν_3 est voisin de la somme des effets dus aux liaisons X—S et Y—N. Le spectre correspondrait à la structure mésomérique :



$$\underset{(III)}{X-N^{+}\equiv C-S-Y} \leftrightarrow \underset{(II)}{X-N=C=S\ldots Y}.$$

Les différences entre les spectres dans les cas (A-D) sont suffisamment nettes pour indiquer le type de structure des composés, dont la structure exacte n'a pas été étudiée.

Les résultats du cas B confirment l'existence de la forme mésomé-

rique (II) pour l'ion SCN^- libre. L'augmentation de la fréquence C≡N résultant de la formation de la liaison X—N [observée déjà pour les ferro- et ferricyanures ([6])] peut être expliquée par les interactions des vibrations X—N et C≡N ou par le renforcement de la liaison C—N dû au mécanisme suivant : le doublet libre d'azote aurait un caractère légèrement antiliant et cette influence serait diminuée quand ces électrons interviennent dans la formation de la liaison X—N.

Les fréquences des vibrations de valence des liaisons Me—N et Me—S se trouvent (d'après les spectres infrarouges des poudres et les spectres Raman des solutions de certains composés) dans le domaine 150-370 cm^{-1}.

(*) Séance du 2 mai 1960.

([1]) G. S. Zhdanov et Z. V. Zvonkova, *Usp. Khim.*, 22, 1953, p. 3.
([2]) I. Lindgvist, *Acta Cryst.*, 10, n° 29, 1957, p. 173.
([3]) Y. Saito, Y. Takenchi et R. Pepinsky, *Z. Kryst.*, 106, 1955, p. 476.
([4]) A. Tramer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2531.
([5]) L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1069.
([6]) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1414.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des niveaux de* 6,76 *et* 7,30 MeV *du* ^{11}B *par la réaction* ^{10}B (*d*, *p*) ^{11}B. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Michel Croissiaux**, **André Gallmann**, **Pierre Fintz**, **Jacques Samuel** et **Gabriel Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Avec des deutérons de 1,25 MeV, l'étude des niveaux de 6,76 ([1]) et 7,30 MeV du ^{11}B, à l'aide des méthodes utilisées antérieurement ([2]), ([3]), (distribution angulaire des protons et corrélations angulaires $p-\gamma$) est plus difficile que pour les niveaux inférieurs. En effet, le spectre des particules α de la réaction ^{10}B (d, α) ^{8}Be et un fond d'électrons et de neutrons de la réaction ^{10}B (d, n) ^{11}C masquent partiellement le spectre des protons relatifs au niveau de 7,30 MeV. De plus, au cours du bombardement, apparaît sur la cible un dépôt de carbone venant de l'huile des pompes. Le spectre des protons correspondant au niveau de 6,76 MeV est perturbé par le spectre des protons du niveau fondamental de ^{12}C (d, p) ^{13}C (*fig.* 1).

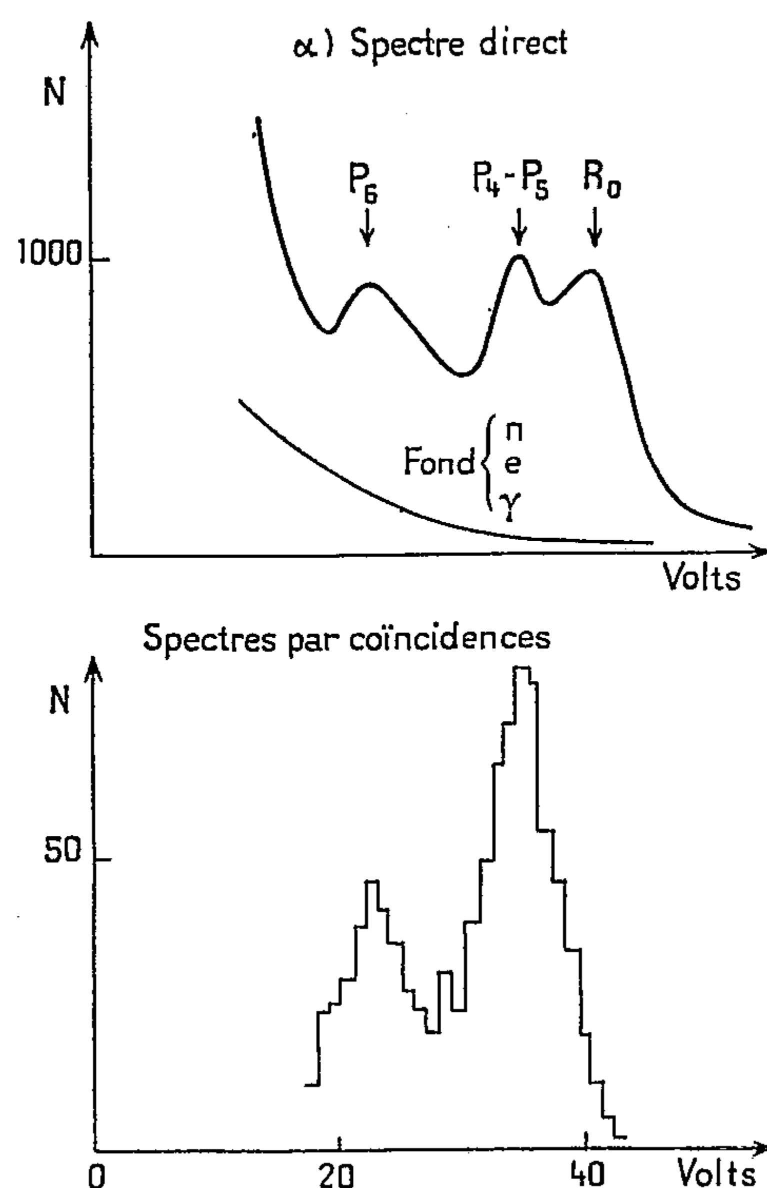


Fig. 1. — Spectre par coïncidences pour les niveaux de 6,76 et 7,30 MeV. Le compteur proton est déclenché.

Ces raisons nous ont conduits à mesurer les distributions de protons par la méthode des coïncidences $p-\gamma$ En effet, la corrélation angulaire $d-p\gamma$ peut être mise sous la forme $W = g(\theta_p)\, H(\theta, \varphi)$ où $g(\theta_p)$

représente la distribution angulaire des protons, (θ_p est l'angle de détection des protons), et H (θ, φ) la corrélation angulaire $p - \gamma$ [4].

Si la corrélation angulaire $p - \gamma$ est peu anisotrope, la mesure de W est la mesure de la distribution angulaire des protons.

La figure 1 montre que si, dans le spectre direct, on ne peut déduire facilement l'intensité des groupes de protons, on peut le faire sur le spectre par coïncidences. Les résultats des distributions angulaires pour $E_d = 1{,}25$ MeV sont indiqués sur les figures 2 et 3.

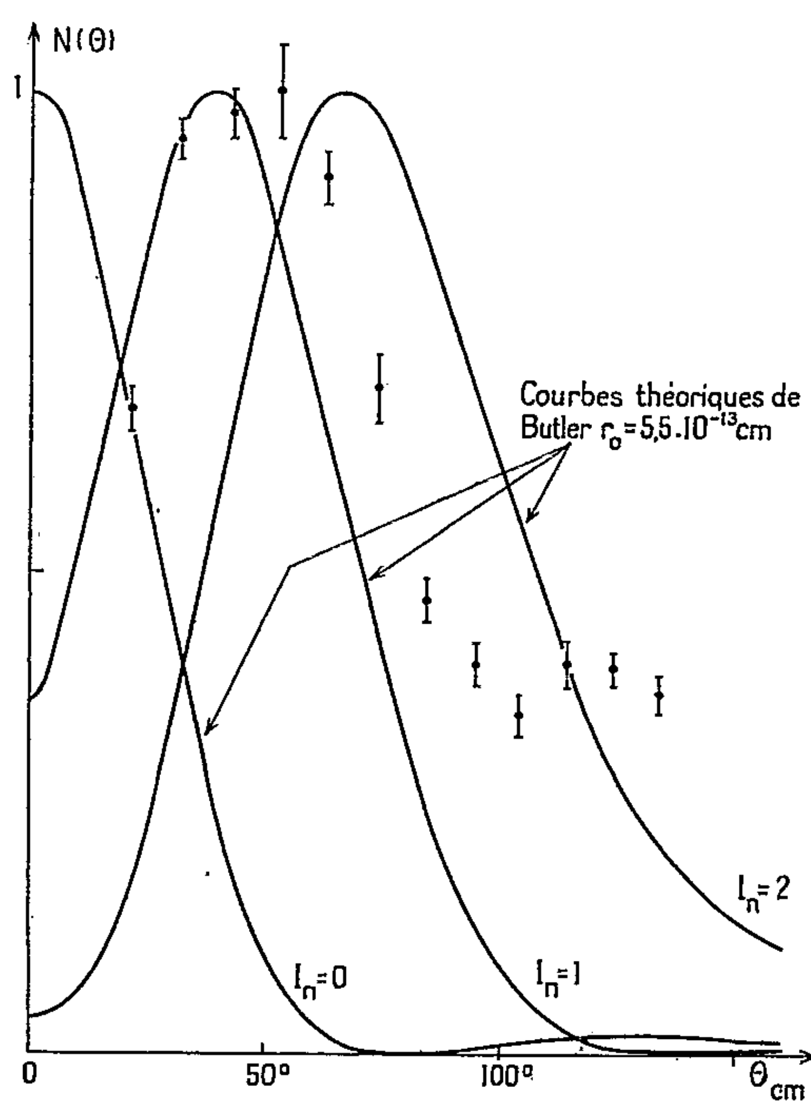


Fig. 2.

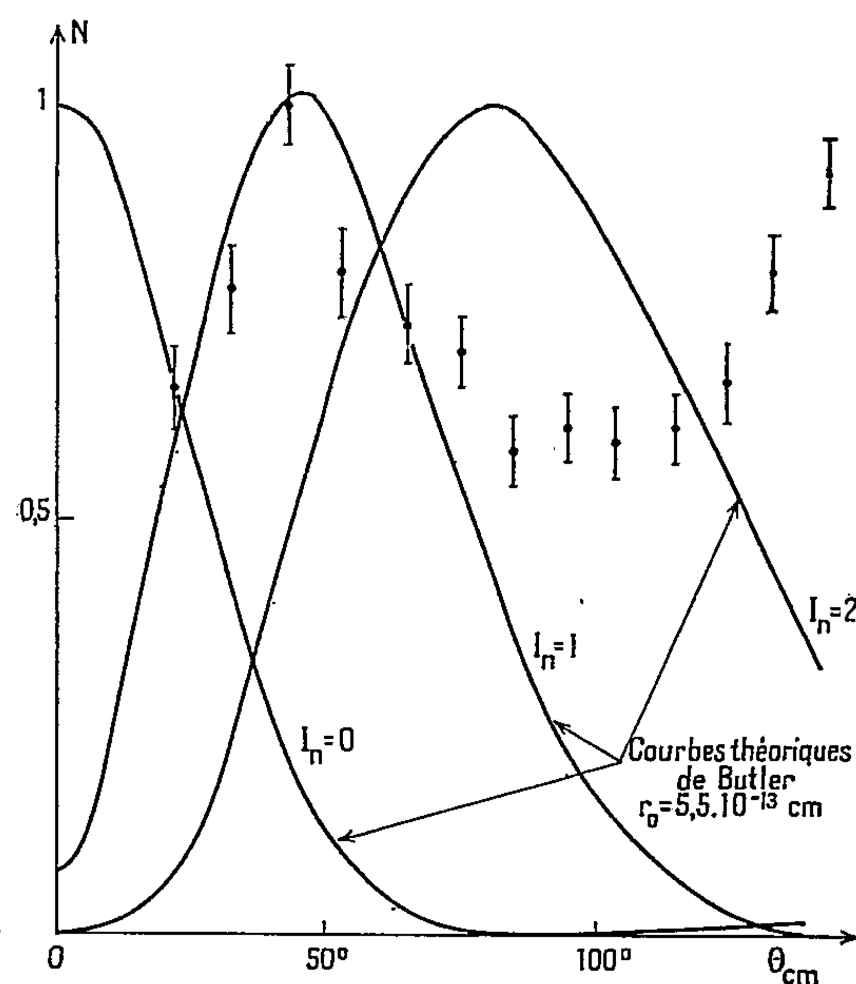


Fig. 3.

Fig. 2. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 6,76 MeV. $E_d = 1{,}25$ MeV (Distribution expérimentale par coïncidences $p-\gamma$).

Fig. 3. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 7,30 MeV. $E_d = 1{,}25$ MeV (Distribution expérimentale par coïncidences $p-\gamma$).

A. *Corrélations angulaires $p - \gamma$.* — Les corrélations dans le plan $d - p$ pour $\theta_p = 20^o$, sont isotropes. Comme l'avaient indiqué Cox et Williamson [6], cela peut provenir d'une atténuation de la corrélation si l'énergie de bombardement est faible. Ce résultat justifie partiellement notre façon de procéder dans la mesure des distributions angulaires de protons. D'autre part, pour ces dernières, vu le grand angle solide sous-tendu par le compteur γ (mais évidemment inférieur à 2π) les corrections s'il y en a, devraient être assez faibles.

B. *Distributions angulaires.* — Pour le niveau de 6,76 MeV il existe un pic très net vers 40° qui correspond à $l_n = 1$ pour le moment orbital du

neutron capturé (*fig.* 2). Le résultat est en accord avec celui d'autres auteurs [5], [6], [7].

Il est à remarquer que le pic apparaît bien au même endroit que celui de la courbe de Butler, même à faible énergie de bombardement (E_d = 0,8 et 1,25 MeV), alors que généralement les pics sont déplacés ou disparaissent [par exemple dans les distributions de la référence [2]]. Les corrections coulombiennes et nucléaires semblent se compenser de manière à laisser un pic qui corresponde à un maximum de la courbe de Butler.

Pour le niveau de 7,30 MeV, bien que l'énergie de bombardement et le bilan de la réaction (Q = 1,93 MeV) pour ce niveau soient faibles, le pic à 40° est assez net pour qu'on puisse attribuer la valeur $l_n = 1$ pour le moment orbital du neutron capturé (*fig.* 3). La remontée aux grands angles pourrait indiquer une contribution de « heavy particle stripping » [9].

L'Atomic Energy Research Establishment, de Harwell nous a fourni la cible de ^{10}B sur support d'aluminium.

(*) Séance du 11 avril 1960.

(1) Nous avons toujours mesuré la somme des spectres relatifs aux deux niveaux de 6,76 et 6,81 MeV; mais aussi bien à E_d = 0,8 MeV qu'à E_d = 1,5 MeV, l'intensité du groupe de protons relatifs au niveau de 6,81 MeV est environ 5 à 10 % de celle qui correspond au niveau de 6,76 MeV [5], [8]. Nous considérons donc qu'à E_d = 1,25 MeV, le groupe de protons du niveau de 6,76 MeV est fortement prédominant.

(2) S. GORODETZKY, M. CROISSIAUX, A. GALLMANN, P. FINTZ, J. SAMUEL et G. FRICK, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 550.

(3) S. GORODETZKY, M. CROISSIAUX, A. GALLMANN, P. FINTZ, J. SAMUEL, G. BASSOMPIERRE, R. ARMBRUSTER et P. CHEVALLIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2874.

(4) M. CROISSIAUX, *Thèse*, Strasbourg, juin 1959.

(5) B. SJÖGREN, *Arkiv för Fysik*, 11, n° 29, 1956, p. 383.

(6) S. A. COX et R. M. WILLIAMSON, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1799.

(7) N. T. S. EVANS et W. C. PARKINSON, *Proc. Phys. Soc.*, 67 A, 1954, p. 684.

(8) O. M. VAN PATTER, W. W. BUECHNER et A. SPERDUTO, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 248.

(9) G. E. OWEN et L. MADANSKY, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1766.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesures absolues de quelques énergies α.* Note de M. **Albrecht Rytz**, présentée par M. Francis Perrin.

Les énergies absolues des rayonnements α de ^{210}Po, ^{212}Po, ^{214}Po, ^{211}Bi et ^{212}Bi sont déterminées par spectrographie magnétique avec champ contrôlé par résonance nucléaire et mesure absolue des longueurs.

Nous avons repris la détermination absolue à haute précision de l'énergie de quelques groupes α d'émetteurs naturels, à l'aide du nouvel aimant-permanent du C. N. R. S. à Orsay. Des sources extrêmement minces et un champ magnétique très homogène ont réduit les erreurs systématiques et statistiques qui, dans la table de Briggs (1), ne permettaient pas d'établir des valeurs satisfaisantes. Nos résultats concordent avec ceux de Collins et al. (2) et celui de White et al. (3) (^{212}Po, ^{212}Bi, ^{210}Po), mais diffèrent de celui de Briggs (1) (^{214}Po). Quant au ^{211}Bi, ils ne sont pas en contradiction avec les valeurs de Rosenblum et Dupouy (5) et donnent la même différence par rapport au ^{210}Po que celle qu'on déduit des mesures relatives (3), (6), (7).

La distance entre la source et la ligne de repère sur la plaque photographique (Ilford C_2), assurée par une tige de quartz pour éviter des dilatations mesurables, était comparée à une règle étalon appartenant au Bureau International des Poids et Mesures à Sèvres. La ligne de repère était obtenue par des rayons α traversant une fente fine dans la fixation de la plaque. Les distances sur la plaque étaient mesurées sous un microscope spécial, muni de vis micrométriques. Pour le ^{210}Po, le rayon de courbure (388 mm) était connu à $\pm 5.10^{-5}$.

Le champ magnétique de 8 545 gauss environ (entrefer, 48 mm), voisin du champ de saturation, avait une stabilité, pendant les poses, de mieux que 10^{-5}, grâce à un système de contrôle de température très efficace ($\pm$ 0,1° C pendant deux mois). Les variations thermiques du champ s'élevaient à $-2,2.10^{-4}$ par degré. Une sonde en plexiglas, contenant 0,13 ml d'eau (0,1 *n* $MnSO_4$), permettait la mesure du champ par résonance paramagnétique nucléaire. Cette sonde pouvait être déplacée le long de la trajectoire moyenne de chaque groupe α. Pour obtenir une homogénéité presque parfaite, la région utile était corrigée à l'aide de feuilles de fer minces, collées sur une plaque d'aluminium logée entre la pièce polaire supérieure et la chambre à vide. Cette chambre devait empêcher la contamination de l'aimant. Après ces corrections, le champ variait, dans le cas le moins favorable, de 3.10^{-5} (r. m. s.) et de $7,5.10^{-5}$ au maximum, par rapport à la moyenne.

Pendant les poses, la sonde se trouvait dans un endroit connu par rapport aux trajectoires des particules α. Le fréquencemètre, de précision 10^{-5} et étalonné par l'onde de Droitwich, pouvait, pendant les poses,

être contrôlé par les grands émetteurs de T. S. F. de la région. Tenant compte de toutes les erreurs et de la déformation de l'entrefer par l'évacuation, le champ correspondant à chacun des groupes α mesurés était connu à $\pm 2.10^{-5}$.

L'erreur en H_ρ est de $\pm$ 0,018 kgauss.cm. Nous calculons l'énergie de la particule α comme suit :

$$E\,(\text{MeV}) = E'(1 - E'.1{,}341\,50.10^{-4} + E'^2.3{,}6.10^{-8}\ldots),$$

$$E'(\text{MeV}) = \frac{2F}{M}.10^{-14}\,[H\,(\text{gauss}).\rho\,(\text{cm})]^2 = 4{,}822\,75.10^{-11}\,(H\rho)^2,$$

$$F = (9\,652{,}19 \pm 0{,}11)\ \text{u. é. m./Mole}, \qquad M = (4{,}002\,776 \pm 0{,}000\,002)\ \text{u. m. a.}$$

Pour ^{210}Po, l'erreur en énergie est de $1{,}1.10^{-4}$.

Les sources étaient préparées en couche aussi mince que possible sur la face polie d'une tranche de tantale de 0,1 mm d'épaisseur : $^{212}Po/^{212}Bi$ et ^{214}Po par activation dans l'émanation et volatilisation dans le vide, ^{210}Po par électrolyse sur Ta et volatilisation, effectuée deux fois, ^{211}Bi par activation directe à cinq reprises. L'activité optimale était d'une centaine de microcuries-heure de pose.

Une source infiniment mince produirait une tête de ligne qui monte, sur le premier dixième de millimètre, comme $N\,(x) = c\sqrt{x}$, x étant mesuré en direction des énergies décroissantes. Une source mince et homogène déplace la queue de ligne d'une distance a, qui est la largeur de la raie observée moins celle calculée. Pour la largeur observée, nous avons choisi, arbitrairement, la distance entre la tête et l'intersection de la tangente du côté lent de la raie avec la ligne de zéro. L'intensité pour le premier dixième de millimètre est alors, après intégration : $N_a\,(x) = c'\,[x^{3/2} - (x-a)^{3/2}]$. Le deuxième terme commence à $x = a$ seulement. On essayera ensuite plusieurs points $x = 0$, en ajustant c' en un point quelconque, par exemple $x = 0{,}06$, au nombre de traces comptées. Le point de départ donnant le meilleur accord avec l'ensemble des points observés est alors choisi comme tête exacte ($\pm$ 0,02 mm). La diffusion des particules dans le gaz résiduel a été évaluée et trouvée, à la pression de 10^{-5} mm Hg, trop peu importante pour donner un effet considérable.

Le tableau suivant donne les résultats trouvés. Les déplacements a sont traduits en kiloélectrons-volts et ont, bien que trouvés par une méthode peu précise, des valeurs assez raisonnables.

	a (keV).	$H\rho$ (kgauss.cm).	E (MeV).	
^{210}Po	1,1	331 774	5,304 81	$\pm$0,000 62
^{212}Bi α_0	0,5	354 346	6,050 60	66
» α_1		355 492	6,089 77	66
^{211}Bi α_0	1,5	370 720	6,622 19	69
» α_1		360 936	6,277 52	68
^{214}Po	3,7	399 442	7,686 95	75
^{212}Po	0,5	427 060	8,785 40	80
		$\pm$0,020		

Pour le rapport gyromagnétique du proton (non corrigé), nous avons adopté (2,675 13 ± 0,000 02).10[4]. Les erreurs indiquées « standard errors » comprennent toutes les contributions dues au champ, aux longueurs et au comptage des particules.

(1) G. H. BRIGGS, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, p. 1.

(2) E. R. COLLINS, C. D. MCKENZIE et C. A. RAMM, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 216, 1953, p. 219.

(3) F. A. WHITE, F. M. ROURKE, J. C. SHEFFIELD, R. P. SCHUMAN et J. R. HUIZENGA, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 437.

(4) G. H. BRIGGS, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 157, 1936, p. 183.

(5) S. ROSENBLUM et G. DUPOUY, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1919.

(6) R. C. PILGER, *Thèse*, Univ. Calif., 1957.

(7) F. ASARO, S. G. THOMPSON et I. PERLMAN, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 694.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *La résonance des protons du charbon actif à basse température.* Note (*) de MM. **Rudolf Becherer** et **Richard Reimann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons soumis les différents charbons actifs déjà décrits dans une Note précédente (1) à la résonance nucléaire. Nous étudions ici l'influence de la basse température sur la largeur des raies et sur sa structure. Les dispositifs pour opérer à basse température étaient les mêmes que ceux utilisés par R. Reimann et R. Beauvillain (2).

1. Étude du signal de résonance. — A la température de l'hydrogène liquide (20° K) les largeurs de raie diminuent nettement par rapport à celles mesurées à la température de l'azote liquide.

1.1. *Mesure sur le saccharose* 750° *à* 60 MHz. — Nous avons alors observé un nouveau phénomène (*fig.* 1 *a*). La largeur de raie à mi-hauteur

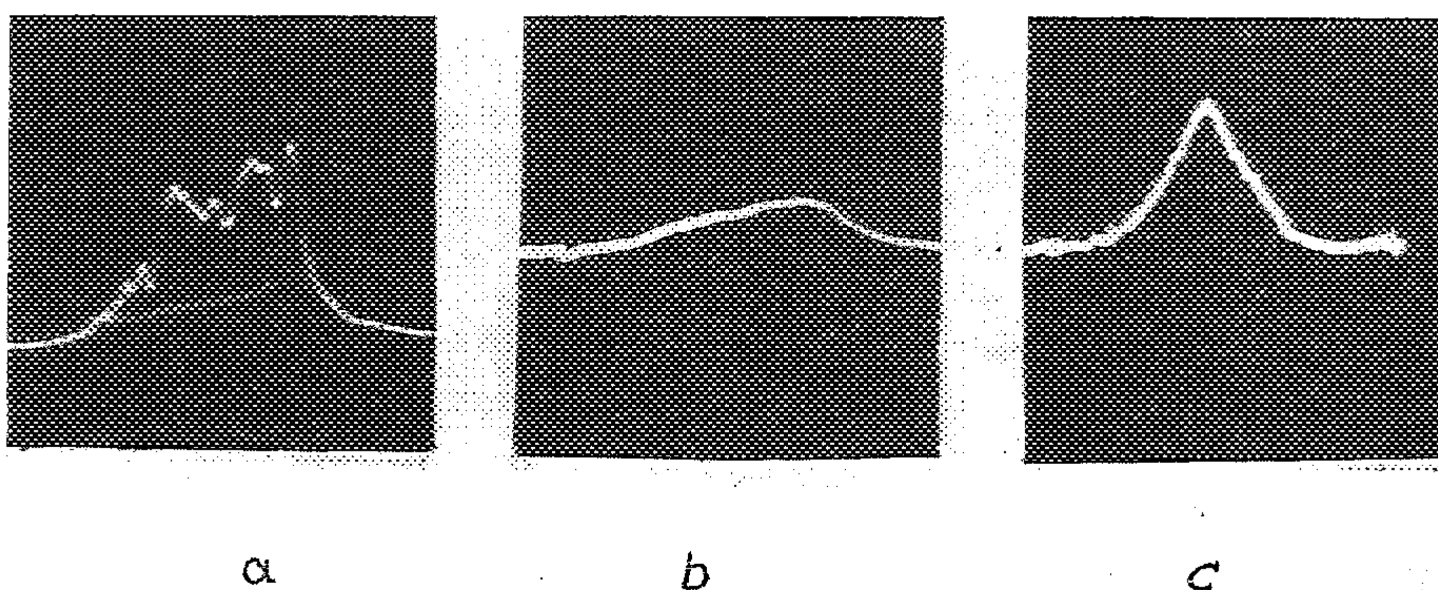


Fig. 1. — Signal du saccharose 750° à 60 MHz.
ΔH, largeur de raie à la base.
a. ΔH ~ 5,1 G à 20° K;
b. ΔH ~ 8 G avant la transition;
c. ΔH ~ 19 G après la transition.

devient difficile à mesurer en raison de la structure qui apparaît. A la base elle a environ 5,1 G, mesuré à 61,4 MHz avec un balayage à 50 Hz. On peut distinguer une structure fine. C'est-à-dire que les différents protons sont soumis aux différents champs locaux internes. Ensuite nous avons laissé réchauffer l'échantillon avec l'intention de voir un changement de la forme de raie. En même temps nous avons photographié la raie. On voit un petit élargissement de la raie environ 8 G et la structure fine disparaît (*fig.* 1 *b*). A partir d'une certaine température (33° K) la raie s'élargit davantage. Elle reprend une valeur d'environ 19 G. La figure 1 *c* montre la raie immédiatement après la transition.

1.2. *Mesure sur le saccharose* 450° *à* 60 MHz. — Nous observons le même phénomène. Mais la raie est encore plus étroite, environ 6,5 G à la base (*fig.* 2 *a*) et la structure de raie est différente de celle du saccha-

rose 750°. Nous soumettons l'échantillon au même procédé en le réchauffant. La figure 2 *b* montre la raie avant la transition. La structure fine commence à disparaître et la largeur de raie augmente également,

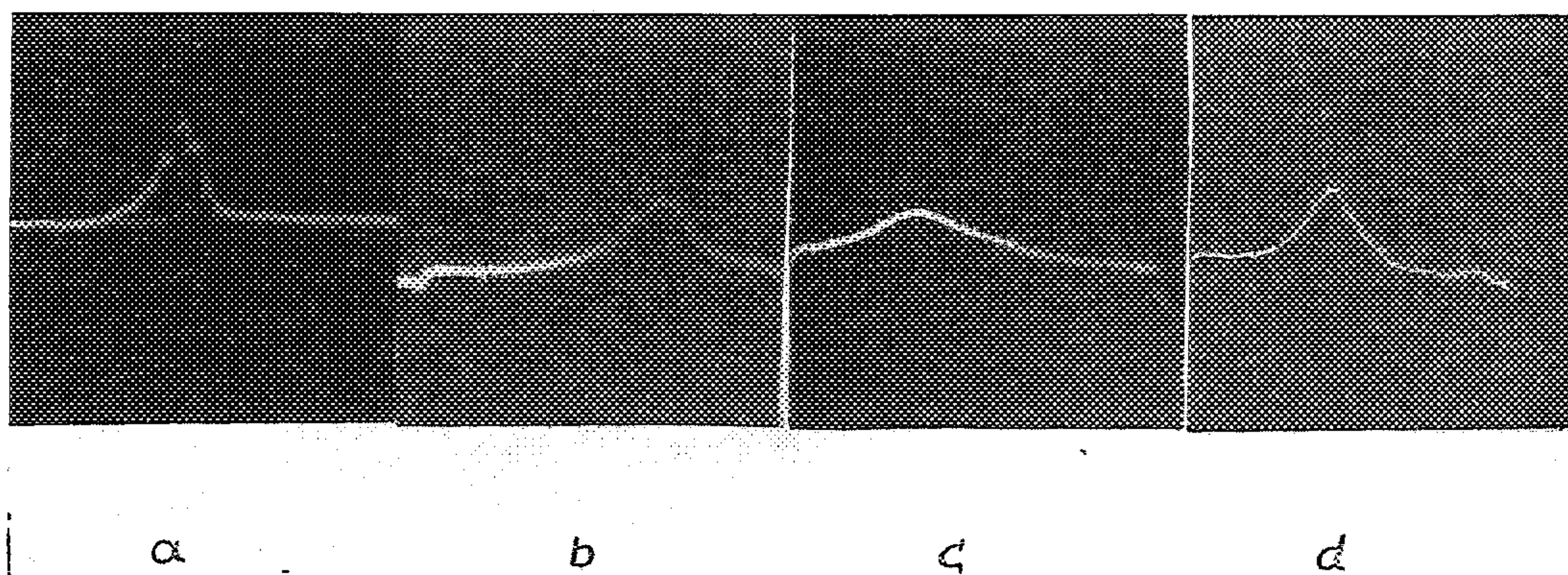


Fig. 2. — Signal du saccharose 450° à 60 MHz.
a. $\Delta H \sim 6{,}5$ G à 20° K;
b. $\Delta H \sim 13$ G avant la transition;
c. $\Delta H \sim 13$ G point de transition;
d. $\Delta H \sim 20$ G après la transition.

environ 13 G. Dans la figure 2 *c* on voit que la structure a complètement disparu, mais la largeur de raie augmente lentement. Après la transition la largeur de raie augmente encore jusqu'à environ 20 G (*fig.* 2 *d*).

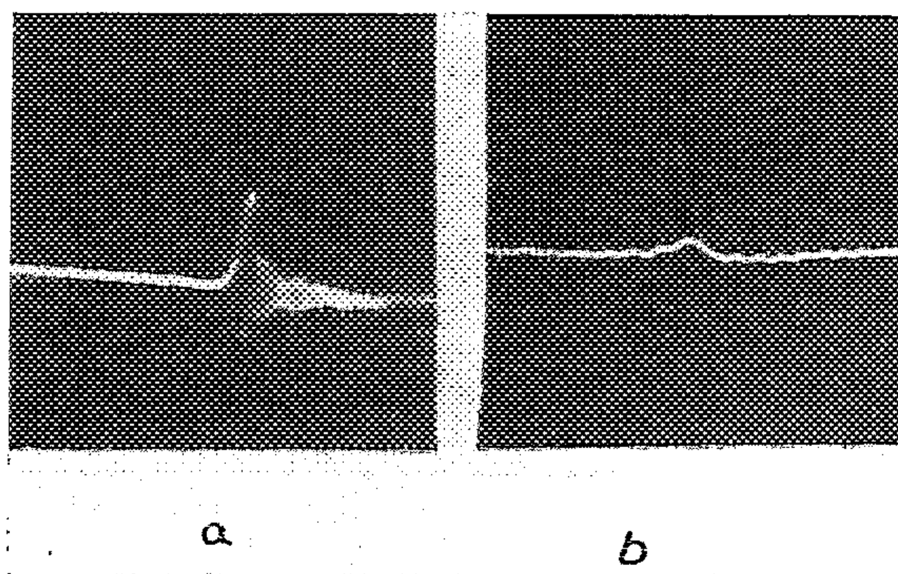


Fig. 3. — Signal du saccharose 450° à 30 MHz.
a. à 20° K;
b. après la transition.

1.3. *Mesure sur le saccharose* 450° *à* 30 MHz. — La figure 3 *a* montre que la forme de raie change complètement : il apparaît des « wiggles » et même un battement de battement ([3]). Il est possible que nous observions ici des raies simples avec un T_2 suffisamment long, de telle sorte que nous sommes dans la condition de balayage rapide. En réchauffant l'échantillon nous notons dans la figure 3 *b* une diminution de T_2. Après

le point de transition les « wiggles » ont disparu et la raie reprend la forme habituelle à la température ordinaire.

Conclusion. — Nous avons établi un diagramme représentant la largeur de raie à la base en fonction de la température (*fig.* 4).

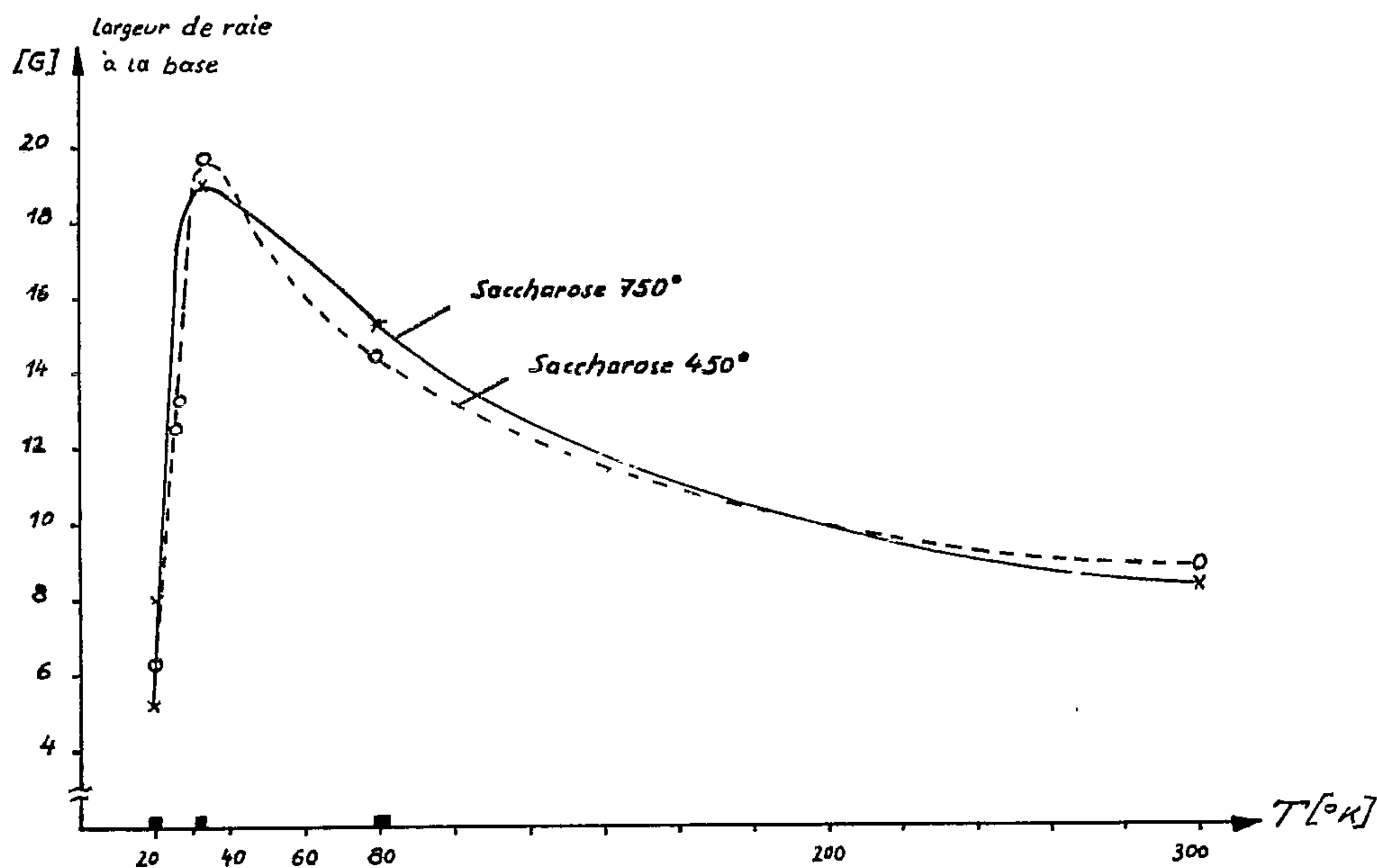


Fig. 4. — Largeur de raie en fonction de la température.

Nous notons un maximum à environ 33° K. Pour les températures supérieures à 33° K, c'est-à-dire après la transition, les courbes correspondent à la loi de Gutowsky (4). Mais avant la transition la courbe obéit à une autre loi. Pour son explication nous préparons actuellement des expériences avec un balayage plus lent pour étudier la largeur des raies et leur structure en fonction du champ directeur.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) R. Becherer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2880-2882.

(2) R. Reimann et R. Beauvillain, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2877-2879.

(3) A. Lösche, *Kerninduktion*, p. 71.

(4) H. S. Gutowsky, H. Kasumoto, T. H. Brow et D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 860.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'un champ électrique sur certaines constantes élastiques du sulfate de glycocolle.* Note (*) de M. **Francis Gilletta**, transmise par M. Louis Néel.

Le sulfate de glycocolle SO_4H_2 $(CH_2NH_2CO_2H)_3$ est ferroélectrique au-dessous de 50° C; ses constantes élastiques peuvent alors être déterminées à partir des fréquences de résonance de plaques ou de barreaux soumis à un champ électrique alternatif.

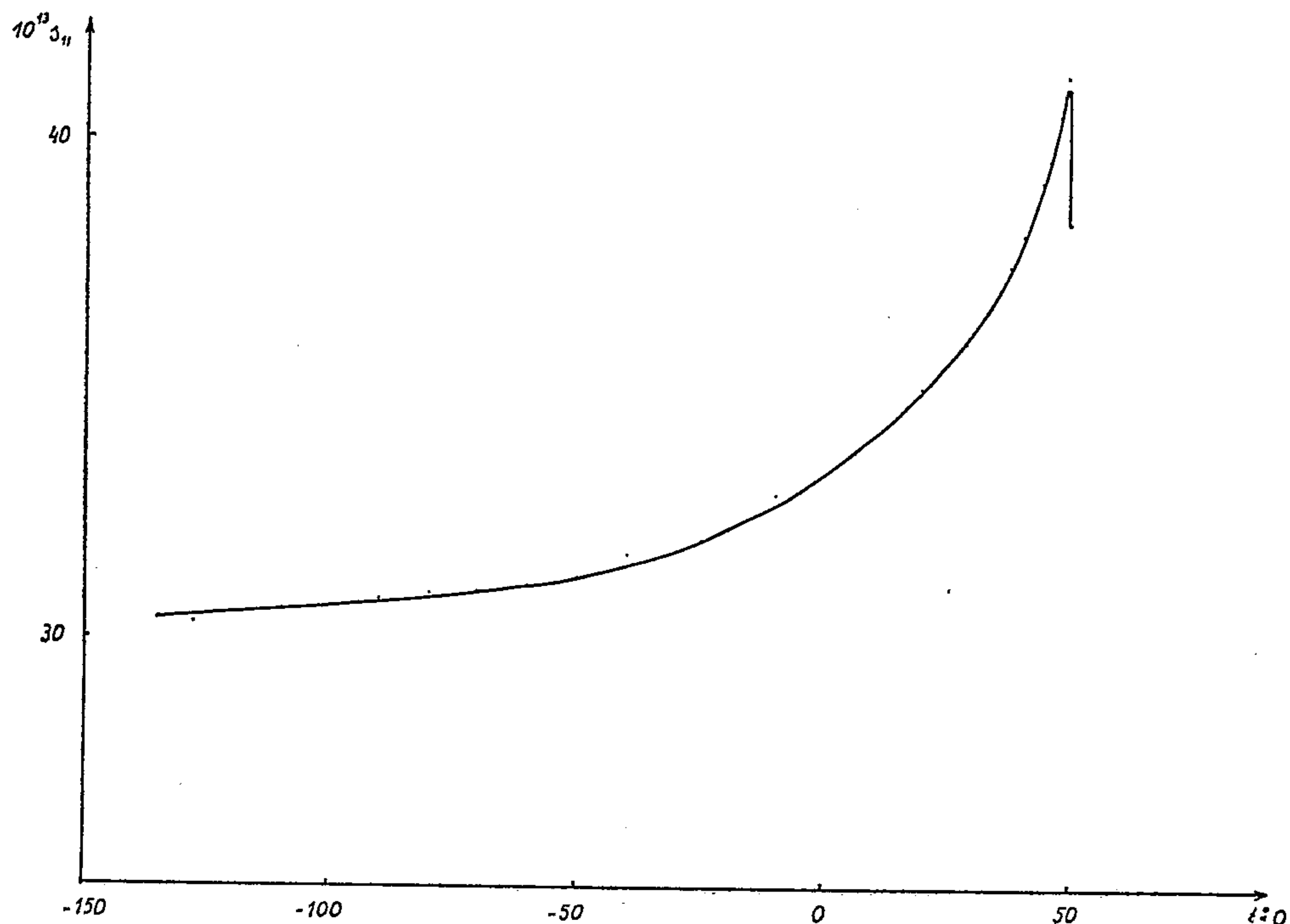


Fig. 1. — Courbe donnant s_{11} (cm²/dynes) en fonction de la température.

Nous rapportons dans cette Note les résultats préliminaires obtenus sur des barreaux perpendiculaires à l'axe ferroélectrique. Nous avons étudié les fréquences de vibration de barreaux dirigés suivant OX et OZ, le champ électrique étant appliqué parallèlement à l'axe ferroélectrique OY. On obtient ainsi les compliances adiabatiques à champ constant s_{11} et s_{33}.

Les valeurs de s_{11} et s_{33} en fonction de la température sont indiquées sur les figures 1 et 2. Il convient de noter la brusque diminution de ces compliances au voisinage du point de transition.

Afin de travailler sur un monodomaine, nous avons repris la même étude en appliquant au cristal un champ continu parallèle à l'axe ferroélectrique. Les résultats obtenus sont indiqués sur les figures 3 et 4.

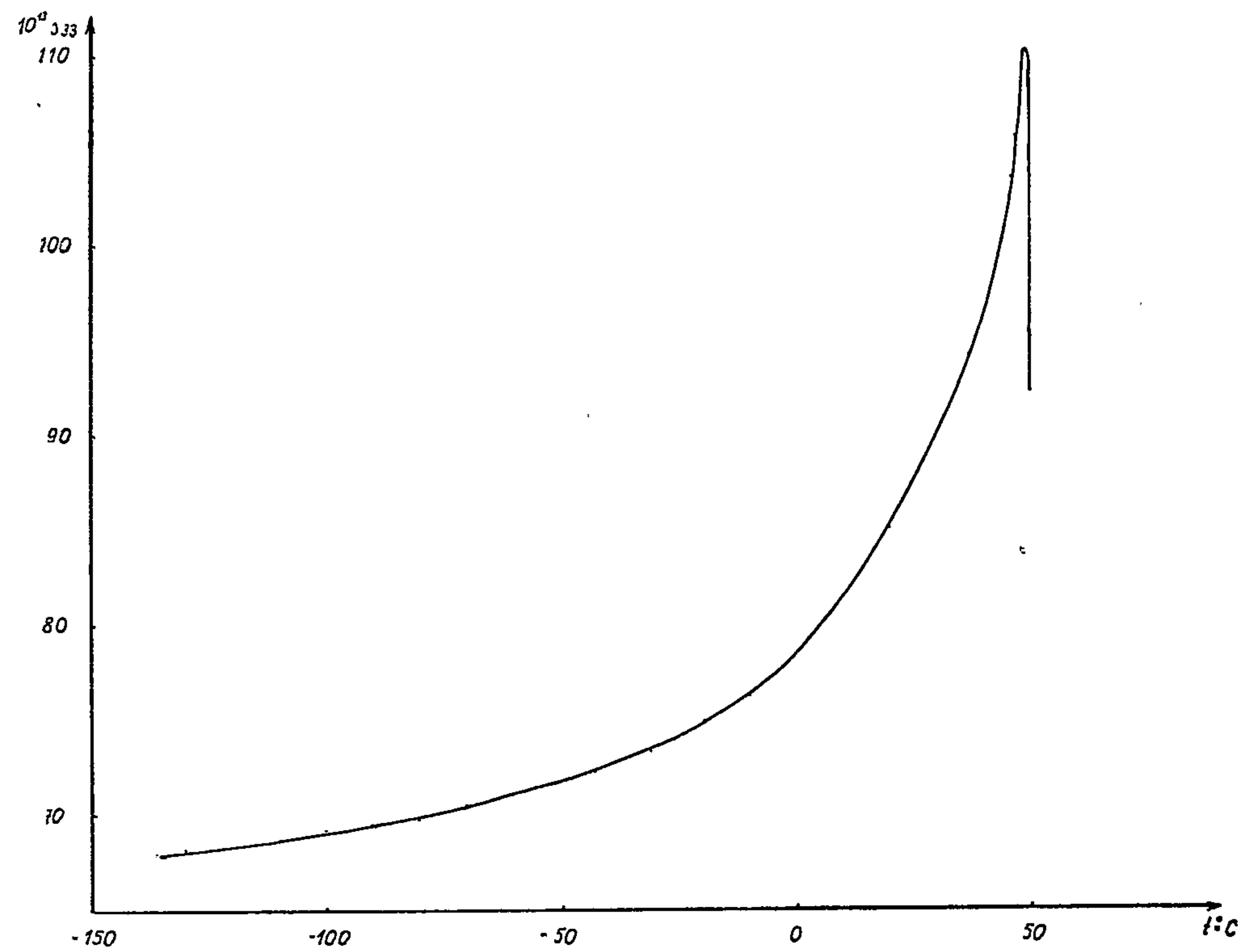


Fig. 2. — Courbe donnant s_{33} (cm^2/dynes) en fonction de la température.

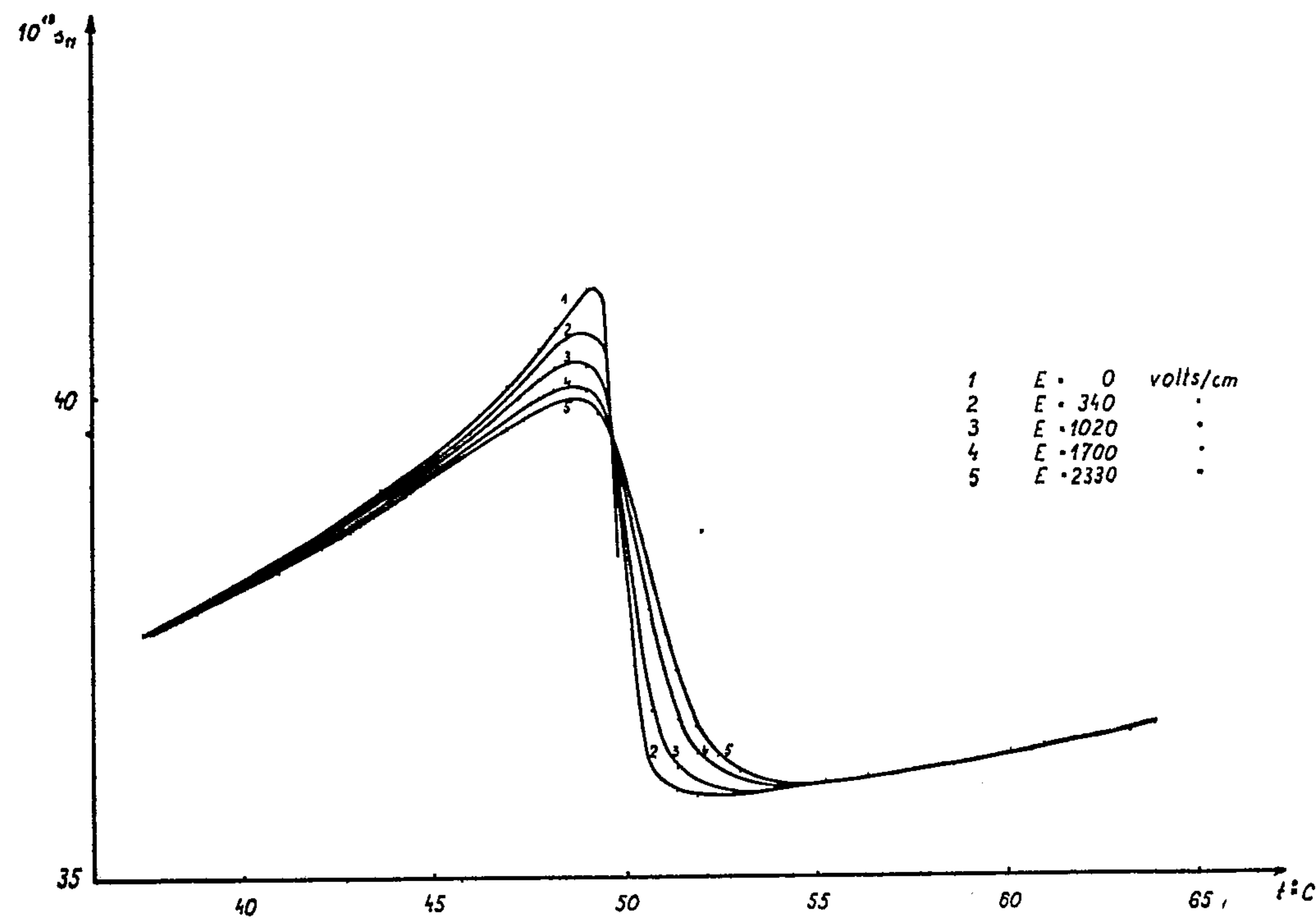


Fig. 3. — Courbes donnant s_{11} (cm^2/dynes)
en fonction de la température et du champ appliqué.

Le réseau de courbes au-dessous du point de transition peut s'expliquer par la variation de la constante diélectrique sous l'influence du champ appliqué.

Au-dessus du point de transition le cristal n'est plus piézoélectrique; il vibre par électrostriction. Un fait techniquement intéressant est la constance de la compliance s_{33} entre 56 et 70° C.

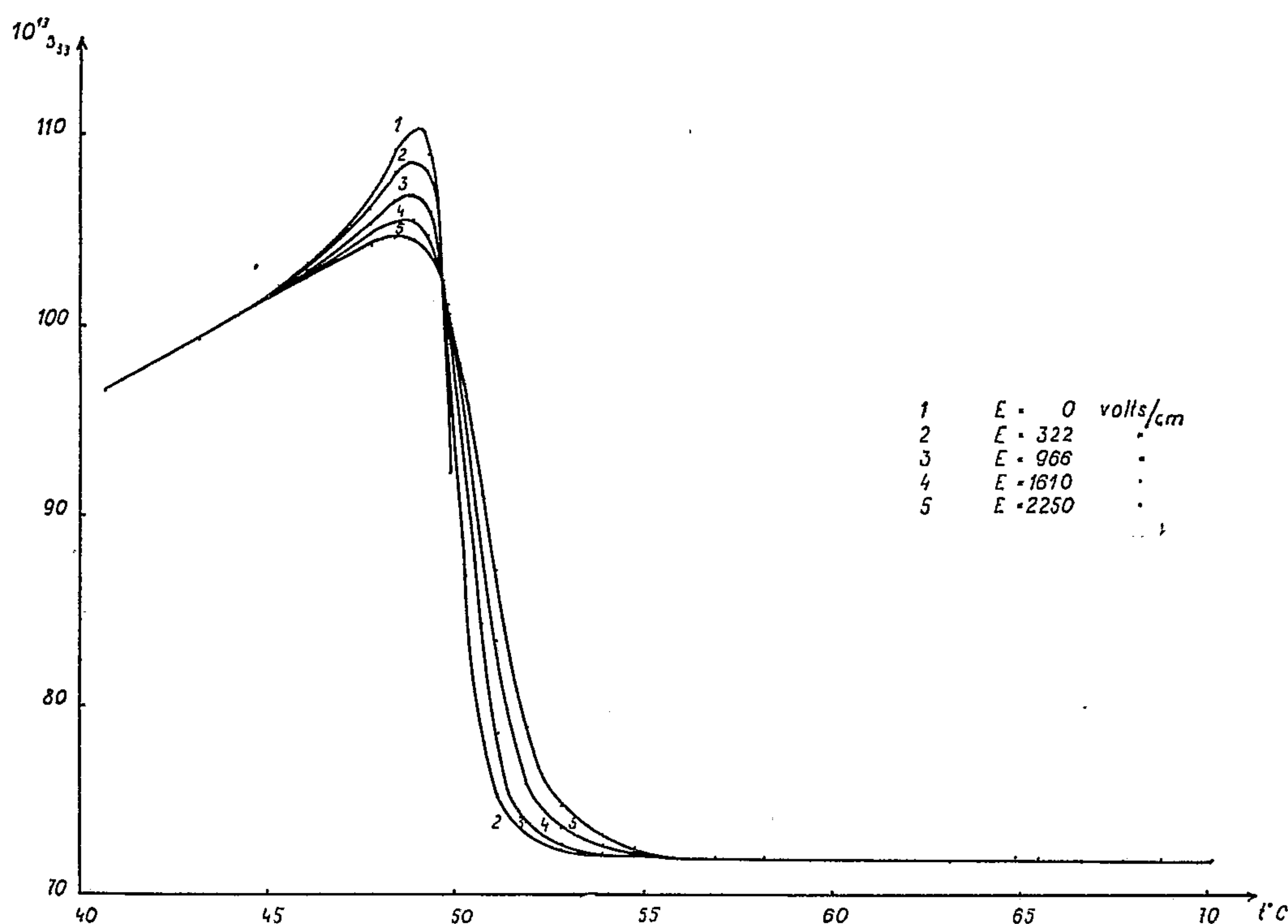


Fig. 4. — Courbes donnant s_{33} (cm²/dynes) en fonction de la température et du champ appliqué.

Les résultats obtenus au-dessus du point de transition sont relatifs à une première électrisation; mais il apparaît en outre des phénomènes d'hystérésis remarquables : lorsqu'on cesse d'appliquer un champ électrique continu, le cristal continue à vibrer sans changement de fréquence : il faut attendre 24 h pour qu'il retrouve son état initial. Quand on court-circuite les électrodes (réalisées à l'aide de peinture à l'argent) le phénomène d'hystérésis disparaît immédiatement. Ceci conduit à penser que l'application d'un champ électrique a pour effet de faire apparaître des charges d'espace, et que ce sont celles-ci qui contrôlent la polarisation du cristal.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences, Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résistivité de quelques systèmes métal des terres rares-hydrogène. Essai d'interprétation.* Note (*) de M. **Joseph N. Daou**, présentée par M. Paul Pascal.

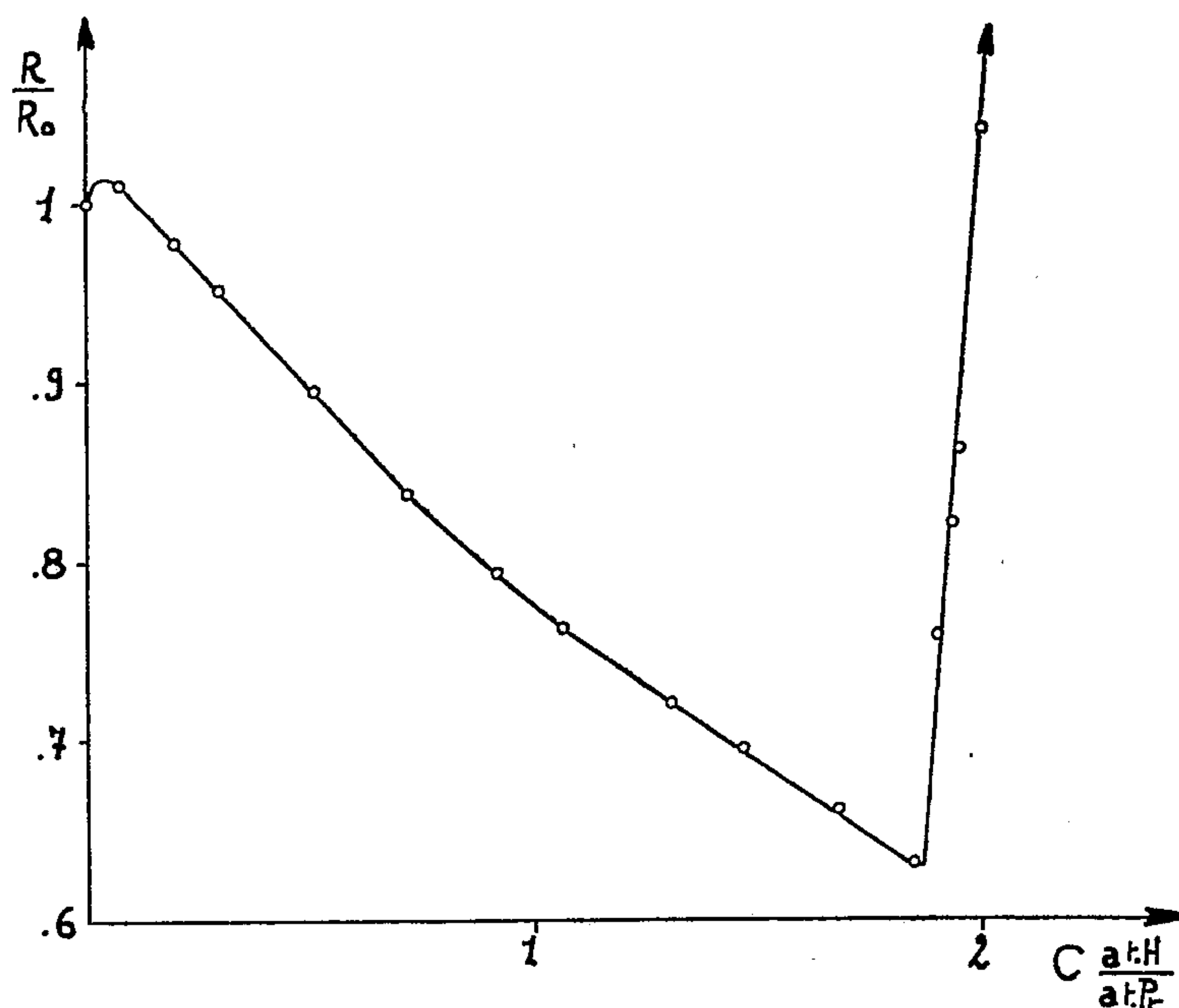
L'étude de la résistance électrique de systèmes lanthanide-hydrogène a été effectuée soit sur des échantillons massifs ([1]), soit sur des échantillons à l'état de limaille, tant dans le domaine M-MH_2 ([2]) que dans le domaine MH_2-MH_3 ([3]). Le dispositif que j'ai utilisé, élimine, dans le domaine M-MH_2, les incertitudes liées au contact des grains; le recours à un tel dispositif peut se révéler indispensable pour des raisons d'ordre technique, telles que la difficulté de laminage à froid ou la fragilité de lames en cours d'hydruration. C'est le cas par exemple pour les systèmes Sm-H et Gd-H dont l'étude n'a pu être effectuée qu'en maintenant la température constante pendant toute l'expérience, afin d'éliminer l'effet des variations de volume liées aux changements de température. Malgré cette précaution, l'importance des phénomènes à la surface des grains peut rendre les résultats incohérents d'un échantillon à l'autre, dans le domaine de coexistence métal-hydrure, compris dans l'intervalle de composition M-MH_2. Au voisinage de MH_2, où subsiste seule la phase hydrure, et au-delà de cette composition, les résultats sont, par contre, reproductibles.

Les difficultés rencontrées dans le domaine M-MH_2 s'expliquent facilement, si l'on considère que pour une quantité globale d'hydrogène inférieure à celle qui conduit à la composition MH_2, l'hydruration peut affecter totalement une partie seulement des grains, ou partiellement la totalité de l'échantillon. Avec les échantillons massifs, les mesures, lorsqu'elles sont possibles, présentent une reproductibilité satisfaisante, dans des conditions bien déterminées.

Comme pour le cérium ([1]), il a été procédé à l'hydruration par additions successives d'hydrogène; la température de l'échantillon est maintenue à 500° C pendant l'absorption et la mesure de la résistance est faite une fois l'équilibre atteint, quand la résistance n'accuse plus de variations avec le temps. Les variations de la résistance électrique des systèmes Sm-H et Gd-H présentent avec celles du système Ce-H ([1]), et aussi avec celles du système Pr-H (ci-dessous), une grande analogie : la résistance des échantillons diminue jusqu'à la composition MH_2, puis elle croît fortement. Les rapports R/R_0 correspondant aux hydrures SmH_2 et GdH_2 sont respectivement de l'ordre de 0,3 et 0,4 pour la température de 500° C.

Le système Pr-H a été étudié en utilisant des lames métalliques obtenues par laminage à froid, d'épaisseur 15/100e de millimètre environ. Les variations thermiques de la résistance électrique du métal trouvées par d'autres auteurs ([4]) sont confirmées et aucune anomalie de structure n'a été constatée dans l'intervalle 25-500° C.

Sur le graphique est donnée la courbe représentative des variations R/R_0 (R_0, résistance du métal à 500° C) en fonction du taux d'hydrogène en at. H/at. Pr pour la température de 500° C. Le domaine de décroissance de la résistance coïncide avec le palier de l'isotherme pressions-compositions à 500° C; on sait que la pression correspondante est négligeable (⁵); au-delà, l'augmentation de la résistance est parallèle à l'augmentation de la pression d'équilibre.



Dans l'intervalle Pr-PrH_2 la courbe consiste en deux segments de droite qui se rejoignent en un point voisin de PrH; cette anomalie est constatée sans que l'échantillon ait subi de traitement thermique, elle est de même nature que l'anomalie signalée pour le système Ce-H (¹). On peut l'expliquer par l'élimination progressive de l'interaction entre domaines élémentaires hydrure et domaines élémentaires métal et leur distribution dans la masse de l'échantillon.

La transition qui s'opère au voisinage de 1,9 at. H/at. Pr est brutale, ce qui sépare nettement les deux domaines de variation de la résistance; dans le cas du système Ce-H (¹), cette transition entre les deux domaines n'est pas très marquée : ce fait pourrait être lié dans le cas de Ce-H à la présence d'impuretés de fer qui précipitent en amas ferromagnétiques (⁶).

L'étude des variations thermiques de la résistance du système Pr-H a été faite en procédant après chaque addition d'hydrogène à 500° C à des refroidissements progressifs, jusqu'à 25° C; des isothermes $R/R_0 = f(c)$ ont été ainsi déterminées pour les températures intermédiaires; l'allure des courbes reste analogue à celle observée à 500° C, mais la décroissance

de R/R_0 est d'autant plus grande que la température est plus faible; R/R_0 est de l'ordre de 0,3 à 25° C.

Par leur couplage d'échange avec les électrons de la bande de conduction, les spins ioniques, quand ils sont en désordre, diffusent les électrons de conductibilité; il en résulte une résistivité qui s'ajoute à celle due aux vibrations de réseau (7), (8), (9). Le terme de résistivité provenant du désordre des spins ioniques est constant dans le domaine paramagnétique (8); comme cela a été vérifié expérimentalement pour la série des métaux qui va de Gd à Lu (10), la résistivité paramagnétique dépend du spin ionique. On peut attribuer la diminution de la résistance à l'hydruration en partie au relâchement du couplage d'échange ions-électrons de conductibilité. Il apparaît que les rapports $(R/R_0)_t$ dépendent du nombre d'électrons de la bande incomplète $4f$. On remarque, en effet, que ces rapports $(R/R_0)_{500°C}$ pour les différents hydrures étudiés forment une suite décroissante de Ce à Sm.

L'électron de valence restant après la formation de l'hydrure MH_2, participe à la conductibilité électrique; après addition d'hydrogène cet électron contribue à la nouvelle liaison et parallèlement la densité électronique de la bande de conduction diminue : ceci explique l'augmentation relativement forte de la résistance électrique des hydrures des terres rares de compositions supérieures à MH_2.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) J. N. Daou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1595.
(2) J. Daou et R. Viallard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2050.
(3) B. Stalinski, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 5, 1957, p. 1001.
(4) F. H. Spedding, A. H. Daane et K. W. Hermann, *J. Metals*, 9, 1957, p. 895.
(5) R. N. R. Mulford et C. E. Holley Jr, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1222.
(6) H. J. Albany, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2343.
(7) T. Kasuya, *Prog. Th. Phys.*, 16, 1956, p. 58.
(8) P. G. de Gennes et J. Friedel, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 71.
(9) P. G. de Gennes, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1836.
(10) G. S. Anderson et S. Legvold, *Phys. Rev. Let.*, 1, 1958, p. 322.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur une méthode originale pour éliminer l'effet perturbateur de l'acide chlorhydrique sur l'alcoolyse des chlorures organiques.* Note de MM. **Constantin Georgoulis**, **Jean Landais**, **Charles Prévost** et **Michel Siemiatycki**, présentée par M. Paul Pascal.

L'adjonction au milieu d'une pseudobase organique du type triaryl-2.4.6 pyrilium permet d'éliminer complètement l'hydracide formé au cours de la solvolyse, assurant ainsi un milieu réactionnel neutre et maintenant tout le chlore minéralisé sous une forme accessible à la mesure.

Deux d'entre nous ont signalé (1) les perturbations profondes apportées par l'éthérification chlorhydrique du solvant à l'étude cinétique de l'alcoolyse des chlorures organiques, l'entité accessible à la mesure étant le chlore minéralisé en fonction du temps. Une méthode mathématique avait été proposée pour calculer néanmoins la constante de vitesse à partir de la courbe expérimentale perturbée.

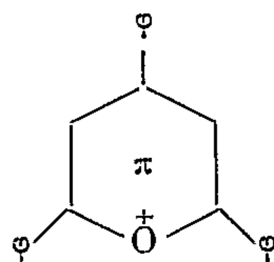
Cette perturbation apportée par l'hydracide n'est pas uniquement de nature cinétique. En effet, dans certains cas, l'acidification du milieu réactionnel peut modifier la structure soit des produits de départ, soit des produits formés au cours de la réaction. Il paraissait donc utile de chercher un réactif capable de fixer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, mais ce problème, souvent envisagé par les expérimentateurs, n'avait jamais reçu de solution satisfaisante.

En effet, l'adjonction de composés minéraux insolubles tels qu'un oxyde ou un carbonate métallique est inefficace ou n'est qu'imparfaitement efficace, du fait de l'hétérogénéité du milieu.

Les accepteurs d'hydracide solubles dans l'alcool ont, le plus souvent, un pouvoir nucléophile très supérieur à celui du solvant; c'est en particulier le cas de toutes les bases azotées qui agissent sur les chlorures organiques par une réaction du second ordre qui concurrence, même aux très faibles concentrations, la réaction d'alcoolyse.

Il avait été montré (1) que des bases organiques, telles que les γ-pyrones, sans action sur les chlorures organiques, réduisent sensiblement la perturbation indésirable, mais n'arrivent pas à l'annuler. En effet, les γ-pyrones sont des bases trop faibles pour fixer irréversiblement l'acide chlorhydrique.

Il s'agissait en fait de faire appel à un composé dénué de tout pouvoir nucléophile et capable de fixer irréversiblement l'ion H^+ sans faire disparaître l'ion Cl^-. Nous avons fait appel à la dicétone éthylénique φ—CO—CH=C (φ)—CH_2—CO— φ pseudobase du cation



laquelle, en présence de HCl conduit très rapidement et irréversiblement au chlorure de ce cation avec élimination d'une molécule d'eau ([2]), ([3]).

L'expérience a rigoureusement confirmé ces prévisions.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus dans l'éthanolyse de deux chlorures organiques à T = 80° C et concentration N/100. Cette faible concentration a été choisie pour éviter toute modification de la vitesse de la réaction soit par effet de sel soit par l'eau libérée au cours de la formation du sel de pyryllium.

Alcoolyse du chloro-2 méthyl-2 dodécane

	sans adjuvant.		avec adjuvant.	
Temps (mn).	Cl % minéralisé.	$K_1 \cdot 10^4$ (mol.g.l.s^{-1}).	Cl % minéralisé.	$K_1 \cdot 10^4$ (mol.g.l.s^{-1}).
15	36	4,98	37	5,17
30	58	4,81	60,5	5,16
45	69,5	4,41	75,5	5,18
60	76	3,97	84,5	5,18
90	78	2,31	94	5,18
120	75	1,93	–	–

Alcoolyse du chlorure de benzyle

	sans adjuvant.		avec adjuvant.	
Temps (h).	Cl % minéralisé.	$K_1 \cdot 10^6$ (mol.g.l.s^{-1}).	Cl % minéralisé.	$K_1 \cdot 10^6$ (mol.g.l.s^{-1}).
5	8,5	4,86	9,5	5,37
10	15	4,47	17	5,33
15	20	4,09	24,5	5,22
20	24	3,81	31,5	5,27
25	26	3,33	37,5	5,34
30	27	2,90	43,5	5,30
40	27	2,18	53,5	5,32
50	26	1,67	62	5,38
65	24	1,17	71,5	5,35
95	17	0,55	83	5,28

Ces nombres montrent que la perturbation cinétique dépend en premier lieu du rapport des constantes de vitesse de l'éthérification du solvant et de l'alcoolyse du chlorure utilisé ([1]). Elle est faible pour une alcoolyse rapide (cas du chloro-2 méthyl-2 dodécane). Elle est très grande pour une alcoolyse lente (cas du chlorure de benzyle).

Nous sommes donc en possession d'une méthode qui nous permettra de reprendre avec une précision accrue les divers travaux sur l'alcoolyse des éthers halohydriques qui, jusqu'ici étaient souvent entachés de doute, soit dans la détermination de la constante de vitesse, soit dans la détermination de la nature des produits formés.

La pseudo-base étant incolore et le sel de pyrylium coloré et fluorescent,

on peut même envisager de suivre l'évolution cinétique d'une alcoolyse par une méthode colorimétrique ([3]).

On peut donc conclure aussi de la perfection de l'ordre 1 des courbes d'alcoolyse avec adjuvant que l'ion Cl^- n'a aucune action sur l'alcool, et que l'éthérification de ce dernier par l'acide chlorhydrique est exclusivement imputable à l'ion H^+. Si à l'heure présente personne ne doute de cette affirmation, notre expérience en donne la seule démonstration directe incontestable.

([1]) CH. PREVOST et C. GEORGOULIS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1483.
([2]) J. A. BERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 359.
([3]) R. LOMBARD et J. P. STEPHANE, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1458.

(Laboratoire de chimie organique I, Sorbonne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion de quelques métaux en solution diluée dans l'uranium.* Note (*) de M. Michel Mossé, Mlle Viviane Lévy et M. Yves Adda, présentée par M. Georges Chaudron.

Au moyen d'expériences effectuées en système hétérogène, on a étudié la diffusion du fer, du nickel, du chrome et du silicium dans l'uranium. En comparant les constantes de diffusion déterminées dans ce travail à celles déjà obtenues dans des études antérieures, on montre que le coefficient de diffusion diminue quand le rayon atomique du soluté augmente.

La corrélation entre les constantes de diffusion à l'état solide et les propriétés physiques des métaux, notamment le rayon atomique et la valence, a été étudiée par différents auteurs (1), (2), (3). Nous avons essayé de mettre en évidence une telle corrélation dans le cas de la diffusion d'éléments métalliques en solution diluée dans l'uranium en phase γ.

On a déterminé les coefficients de diffusion du fer, du nickel, du chrome et du silicium en solution diluée dans l'uranium γ au moyen d'expériences en système hétérogène, par une méthode analogue à celle utilisée précédemment par Bückle (4). Les couples de diffusion ont été réalisés suivant une méthode déjà décrite (5). Ils sont constitués de deux plaquettes de 1 cm² de surface, l'une d'uranium pur et l'autre d'alliage UA (A étant l'élément

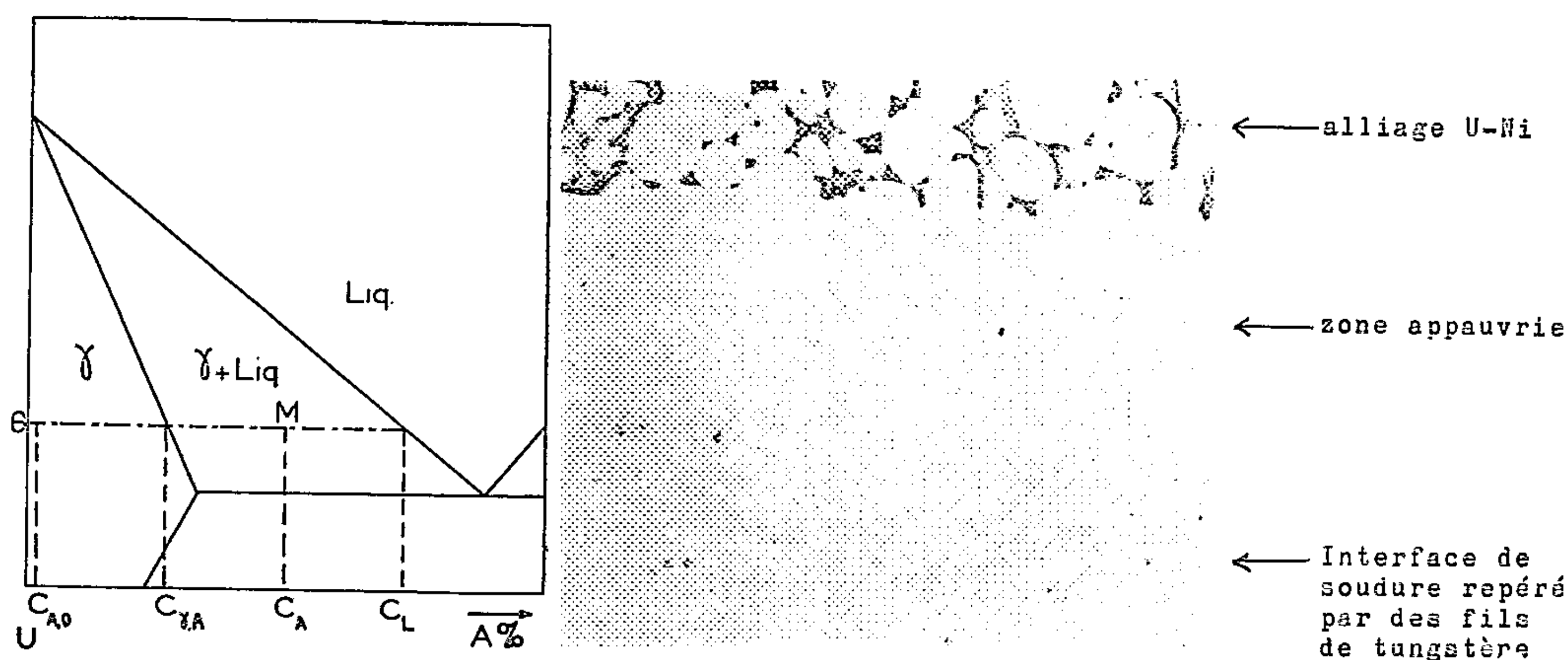


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 2. — Diffusion uranium-nickel (16 h, 900°). Trempe eau (G × 70).

d'addition). La valeur de la concentration C_A de l'élément A dans l'alliage, comprise entre 2 et 6 atomes %, est choisie de telle sorte que l'alliage UA se trouve à la température θ du traitement de diffusion, dans le domaine biphasé γ + liquide (*fig.* 1). Si l'on soumet de tels couples à un traitement de diffusion de durée t à des températures θ comprises entre 790 et 1055° C, on constate après trempe depuis θ la présence d'une zone d'épaisseur ε appauvrie en liquide solidifié (*fig.* 2). On montre que la valeur de ε est liée au coefficient de diffusion D (supposé ne pas varier avec la concen-

tration) par la relation

$$(1) \qquad \varepsilon = 2\gamma_D \sqrt{Dt},$$

où γ_D est une constante définie par l'équation

$$(2) \qquad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{C_{\gamma,A} - C_{A,0}}{C_A - C_{\gamma,A}} = \gamma_D \exp(\gamma_D^2)\,[(1 + \Theta(\gamma_D))] = \varphi(\gamma_D),$$

avec $\Theta(u) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^u \exp(-z^2)\,dz$ où z est une variable d'intégration.

$C_{\gamma,A}$ est la limite de solubilité de l'élément d'addition A dans l'uranium γ à la température θ du traitement de diffusion et $C_{A,0}$ la teneur en

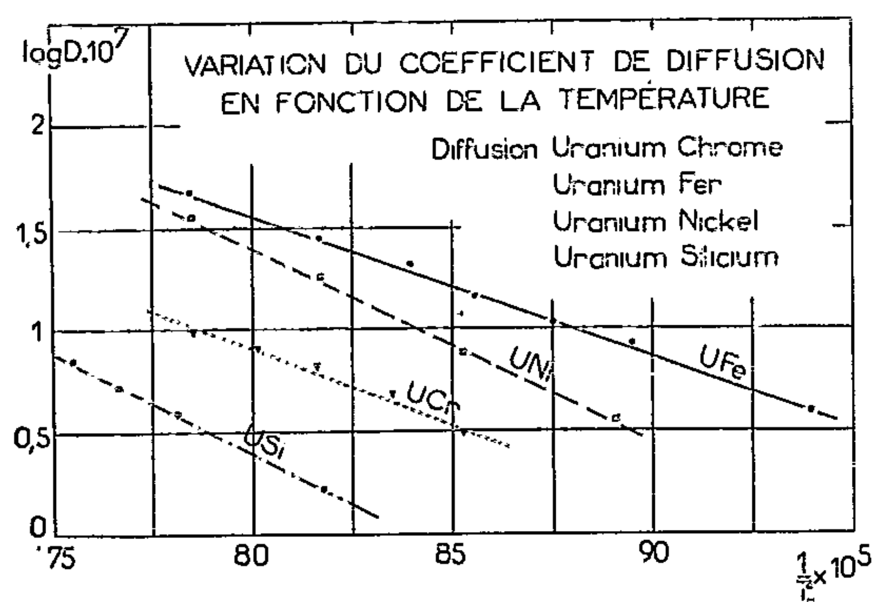


Fig. 3.

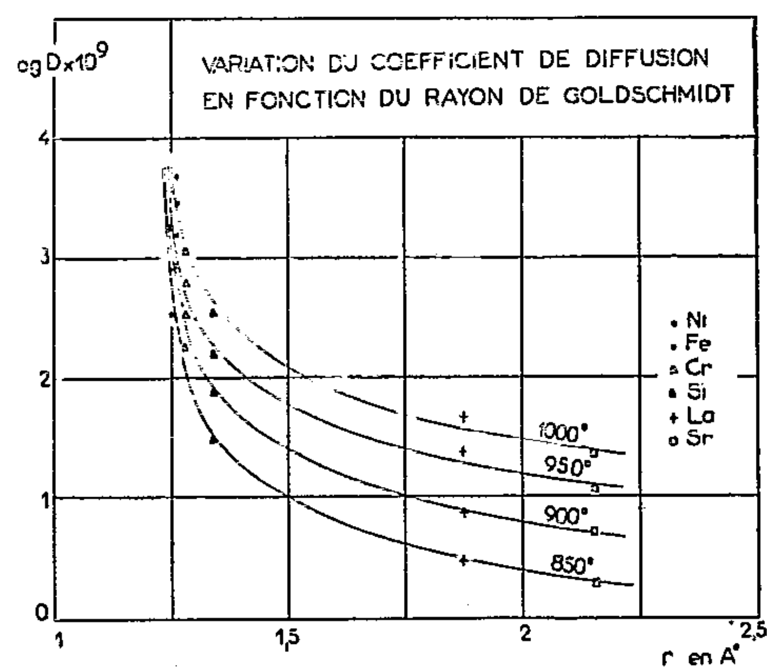


Fig. 4.

élément A de l'uranium « pur ».

Les concentrations $C_{\gamma,A}$ C_A et $C_{A,0}$ étant connues, on calcule d'après (2) la valeur de $\varphi(\gamma_D)$. La valeur de γ_D est alors déduite graphiquement de la courbe représentant la variation de $\varphi(\gamma_D)$ en fonction de γ_D. Connaissant γ_D, t et ε, on calcule D d'après la relation (1).

Cette méthode, appliquée en toute rigueur lorsque la deuxième phase est liquide, peut être également utilisée si celle-ci est solide à condition que la vitesse de dissolution des précipités soit supérieure à la vitesse de diffusion. Nous avons montré dans le cas du fer et du silicium, au moyen d'expériences effectuées au-dessous du palier entectique (cas du silicium) ou péritectique (cas du fer), que la mesure des coefficients de diffusion n'est pas influencée par la présence de deux phases solides.

Les résultats obtenus pour la diffusion du fer, chrome, silicium et nickel dans l'uranium sont les suivants :

D ($cm^2.s^{-1}$). T(C°)..	790.	850.	900.	925.	950.	975.	1000.	1030.	1050.
Ni.........	-	$3,6.10^{-7}$	$7,1.10^{-7}$	-	$1,8.10^{-6}$	-	$3,7.10^{-6}$	-	-
Fe.........	4.10^{-7} (*)	$8,7.10^{-7}$	$1,6.10^{-6}$	$2,1.10^{-6}$	$2,8,10^{-6}$	-	$4,8.10^{-6}$	-	-
Cr.........	-	-	$3,1.10^{-7}$	$5,0.10^{-7}$	$6,7.10^{-7}$	8.10^{-7}	$9,4.10^{-7}$	-	-
Si..........	-	$2,9.10^{-8}$ (*)	$7,5.10^{-8}$ (*)	-	$1,6.10^{-7}$ (*)	-	$3,5.10^{-7}$	$5,2.10^{-7}$	7.10^{-7}

(*) Mesures effectuées au-dessous du palier entectique ou péritectique.

Les courbes représentant les variations du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la températurs absolue étant des droites, nous avons pu calculer l'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence D_0 du phénomène pour chaque système (*fig.* 3).

Les valeurs trouvées sont groupées dans le tableau suivant, où nous avons fait figurer les résultats déjà publiés pour l'autodiffusion de l'uranium en phase γ ([6]) et la diffusion du strontium et du lanthane dans l'uranium ([7]) :

Élément d'addition.	Fe.	Cr.	Si.	Ni.	Sr.	La.	U.
Q (kc/mole).........	32	34	45	46	47	55,7	27,5
D_0 ($cm^2.s^{-1}$).........	1,3	0,7	20	$2,5.10^2$	2,38	$1,17.10^2$	$1,8.10^{-3}$

Nous constatons que :

— toutes les valeurs de Q et D_0 sont supérieures à celles trouvées pour l'autodiffusion;

— il n'y a pas de corrélation nette entre les valeurs de Q et D_0 et les propriétés physiques telles que le rayon atomique et la valence.

On note par contre, que, à une température donnée, le coefficient de diffusion des éléments d'addition étudiés diminue régulièrement quand le rayon atomique augmente (*fig.* 4); ceci semble confirmé par les études actuellement en cours sur la diffusion du samarium et du baryum dans l'uranium.

(*) Séance du 20 avril 1960.

([1]) D. LAZARUS, *Phys. Rev.*, 93, n° 5, 1954, p. 973-976.
([2]) R. A. SWALIN, *Act. Métall.*, 5, n° 8, 1957, p. 443-448.
([3]) D. TURNBULL et R. E. HOFFMANN, *Act. Métall.*, 7, n° 6, 1959, p. 407-410.
([4]) H. BUCKLE et J. DESCAMPS, *Rev. Mét.*, 58, n° 8, 1951.
([5]) Y. ADDA, J. PHILIBERT et H. FARAGGI, *Rev. Mét.*, 54, n° 8, 1957, p. 597.
([6]) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 744-746.
([7]) Y. ADDA, V. LEVY, Z. HADARI et J. TOURNIER, *Rev. Mét.* (à paraître en 1960).

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Diffusion et sédimentation de chaînes macromoléculaires en solvant* θ. Note (*) de MM. **Stanislav Klenine**, **Henri Benoit** et **Michel Daune**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Dans des solutions de macromolécules en solvant θ on a étudié l'influence de la concentration sur les résultats de diffusion et de sédimentation. On met en évidence une différence importante entre les phénomènes hydrodynamiques mis en jeu dans les deux méthodes. Leur interprétation et leur étude systématique doivent apporter des renseignements nouveaux sur la structure des molécules en chaînes.

Dans toutes les méthodes hydrodynamiques d'étude de solutions macromoléculaires il faut tenir compte de la non-idéalité des solutions ainsi que des variations du coefficient de frottement moléculaire f avec la concentration c par suite des perturbations de l'écoulement du fluide autour des molécules dissoutes.

Flory ([1]) a montré qu'on peut trouver en général un solvant tel qu'on puisse considérer la solution de polymère comme idéale jusqu'à une concentration relativement élevée (solvant θ). Dans un tel solvant les constantes de diffusion et de sédimentation D et s sont liées à f par les relations

$$D = \frac{kT}{f}, \qquad s = \frac{m^*}{f},$$

où m^* désigne la masse apparente de la molécule. C'est uniquement dans ce cas qu'on peut comparer la variation de D et de s avec c. C'est ce que nous avons essayé de vérifier en étudiant trois échantillons soigneusement fractionnés de polyméthacrylate de butyle en solution dans l'alcool isopropylique à 22° C, de masses respectives 5.10^4, $1{,}8.10^6$ et $8{,}5.10^6$. Les mesures de diffusion de la lumière ont confirmé que dans ces solutions le second coefficient de viriel est nul. La diffusion brownienne a été étudiée d'après la méthode de Daune-Freund-Scheibling ([2]) et les vitesses de sédimentation mesurées grâce à une ultracentrifugeuse « Spinco » modèle E disposant du système « RTIC » de régulation de température.

Résultats. — A. *Fraction de faible masse* (5.10^4) (*fig.* 1). — s et D ne varient pratiquement pas avec c entre 0,4 et 2 %, ce qui est conforme à la définition du coefficient de frottement. Mais il faut remarquer que ce résultat conduit à admettre que dans ce domaine de concentration les interactions hydrodynamiques sont négligeables.

Après avoir corrigé les valeurs de s pour tenir compte de la variation de densité et de viscosité du solvant avec la pression, on peut calculer M par la formule de Svedberg. On trouve ainsi M $\sim$ 45 000.

B. *Fraction de masse élevée* ($1{,}8.10^6$). — Les résultats sont cette fois très différents pour l'une et l'autre méthode.

Diffusion brownienne. — Entre 0,2 et 1 %, D est pratiquement constant (*fig.* 2). Ceci confirme des résultats obtenus antérieurement par l'un de

nous pour des concentrations plus faibles et en utilisant une méthode différente [3].

Étant donnée la taille des molécules un calcul rapide montre qu'à partir de 0,3 % les pelotes sont enchevêtrées. Il est remarquable que même à des concentrations de l'ordre de 1 % cet enchevêtrement n'influe pas sur la vitesse de diffusion, chaque molécule se déplaçant dans le solvant comme si elle était seule.

Sédimentation. — Pour une vitesse de rotation de 42 040 t/mn on observe une variation considérable de s avec c (*fig.* 2). Cependant en utilisant la valeur s_0 extrapolée à $c = 0$ et la valeur de D précédemment déterminée on trouve une masse moléculaire de $1,75.10^6$, ce qui est en excellent accord avec les résultats de la diffusion de la lumière.

Deux comportements aussi différents à concentration finie suggèrent

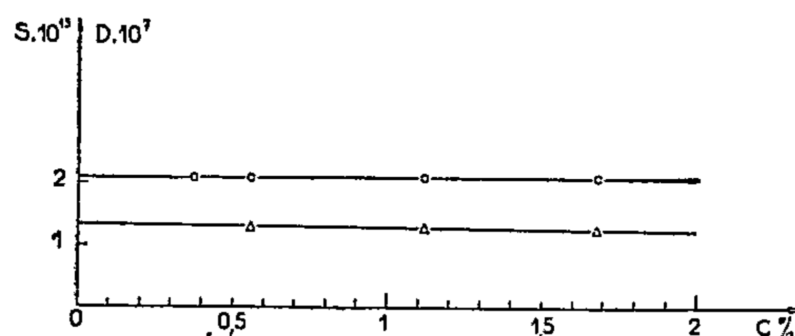


Fig. 1. — Variation de D (- o -) et de s (- Δ -) avec c pour la masse moléculaire de 50 000.

deux mécanismes distincts pour l'écoulement dans la diffusion et la sédimentation.

Comme la vitesse relative u de déplacement des molécules et du solvant est très différente dans les deux phénomènes, nous avons cherché à faire varier u en modifiant la vitesse de rotation de l'ultracentrifugeuse. Sur la figure 3 sont portées les différentes courbes $s(c)$ obtenues pour chacune des vitesses. Lorsque u décroît, la variation de s avec c est de plus en plus faible. L'extrapolation à vitesse nulle doit conduire à des valeurs de s indépendantes de c, c'est-à-dire à un résultat comparable à celui obtenu dans l'étude de D.

Interprétation des résultats. — En aucun cas on ne peut interpréter cet effet par l'influence de la pression hydrostatique qui d'ailleurs devient négligeable à partir de 17 500 t/mn.

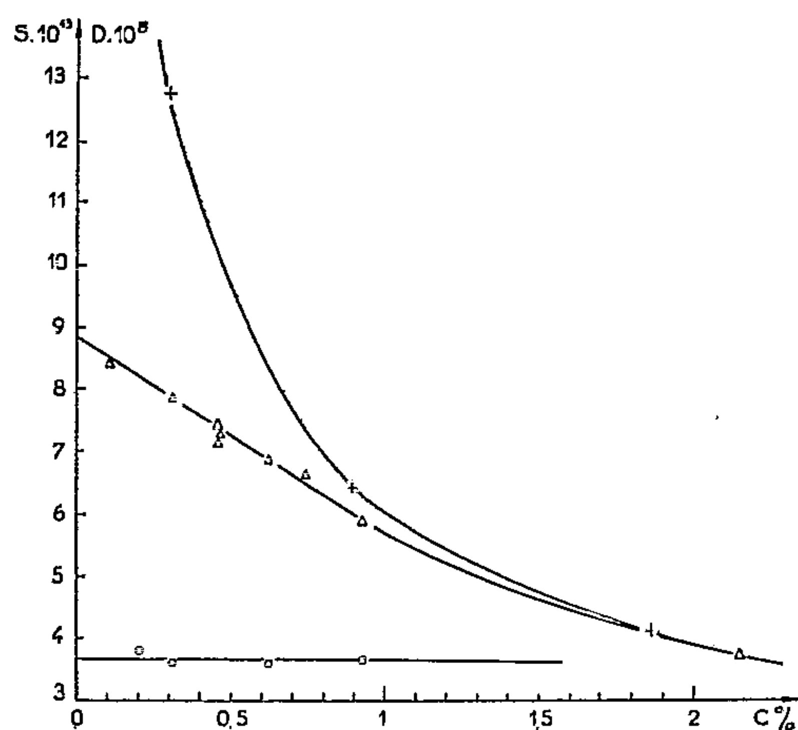
Il paraît raisonnable d'admettre deux types d'explication suivant la grandeur de u.

Dans le cas des vitesses très faibles (diffusion) chaque molécule passe par un grand nombre de configurations avant que son centre de gravité se soit déplacé de façon appréciable. Elle se comporte donc comme une particule unique non solidaire de ses voisines.

Dans le cas des vitesses élevées (sédimentation) l'ensemble des pelotes se comporte comme un système perméable formant un bloc auquel on peut appliquer les lois de l'écoulement dans les milieux poreux. Si cette

hypothèse est exacte s doit être indépendant de la masse moléculaire à partir d'une certaine concentration.

En étudiant dans les mêmes conditions la fraction la plus lourde ($8,5.10^6$) on obtient pratiquement à partir de 1 % les mêmes valeurs de s que pour la fraction de masse $1,8.10^6$, tandis qu'au-dessous de cette concentration



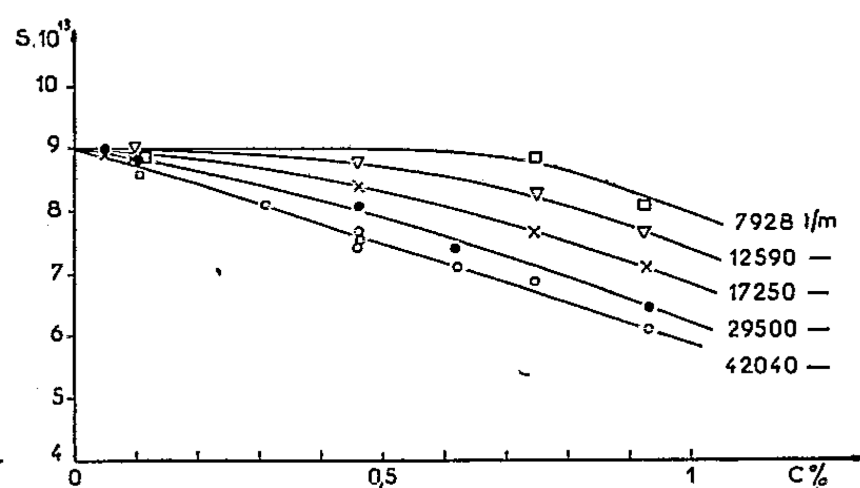


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Variation de D (- o -) et de s (- Δ -) avec c pour la masse moléculaire de $1,8.10^6$, variation de s avec c (+) pour la masse de $8,5.10^6$.

Fig. 3. — Variation de s avec c pour la masse de $1,8.10^6$, en fonction de la vitesse de rotation.

s augmente considérablement.

Ceci suggère l'existence d'une loi limite de variation de s avec c, indépendante de la masse moléculaire et atteinte d'autant plus vite que cette dernière est plus élevée. La détermination de cette loi doit fournir des renseignements nouveaux sur l'encombrement des éléments structuraux engagés dans les chaînes macromoléculaires.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, 1953.
(2) M. DAUNE, L. FREUND et G. SCHEIBLING, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 924.
(3) V. TSVETKOV et S. KLENINE, *J. Techn. Phys. U. R. S. S.*, 11, 1959.

(*Institut des Hauts Polymères de l'Académie des Sciences, Leningrad; Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Utilisation de traceurs radioactifs dans la détermination du taux d'hydratation de la cellulose par la méthode des restes.* Note de M. **Bertrand Bloch**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La méthode des restes avec utilisation comme corps-témoin du cobalticyanure de potassium contenant du cobalt radioactif, a mis en évidence la possibilité de formation, suivant la concentration des solutions aqueuses, de deux hydrates de la cellulose native.

Dans une précédente Note (1), nous avons exposé une nouvelle technique expérimentale de la méthode des restes, destinée à l'étude de l'hydratation de polymères insolubles dans l'eau. La pratique de cette méthode est rendue plus rapide en utilisant un corps radioactif pour marquer la phase liquide imbibant le polymère.

La méthode des restes, telle qu'elle avait été préconisée par Champetier (2) avait permis de déterminer, pour la cellulose native, un hydrate contenant 1 mol d'eau par motif cellobiose. Mais l'utilisation des méthodes classiques d'analyse chimique nécessitait l'emploi de solutions fortement concentrées. Nos mesures ont mis en évidence un hydrate différent, contenant 2 mol d'eau par motif celloglucane; mais du fait que les techniques de radioactivité nous permettent des concentrations bien plus faibles, nous avions émis l'hypothèse que cette différence de concentration était responsable de la différence d'hydratation, hypothèse que les travaux de Néel (3) sur le même sujet rendaient vraisemblable. C'est cette hypothèse que nous avons tenté de vérifier dans le présent travail par la détermination des taux d'hydratation de la cellulose native en fonction des concentrations des solutions. Ces concentrations sont ajustées par adjonction à la solution de sel radioactif, de quantités variables du sel non radioactif de même nature.

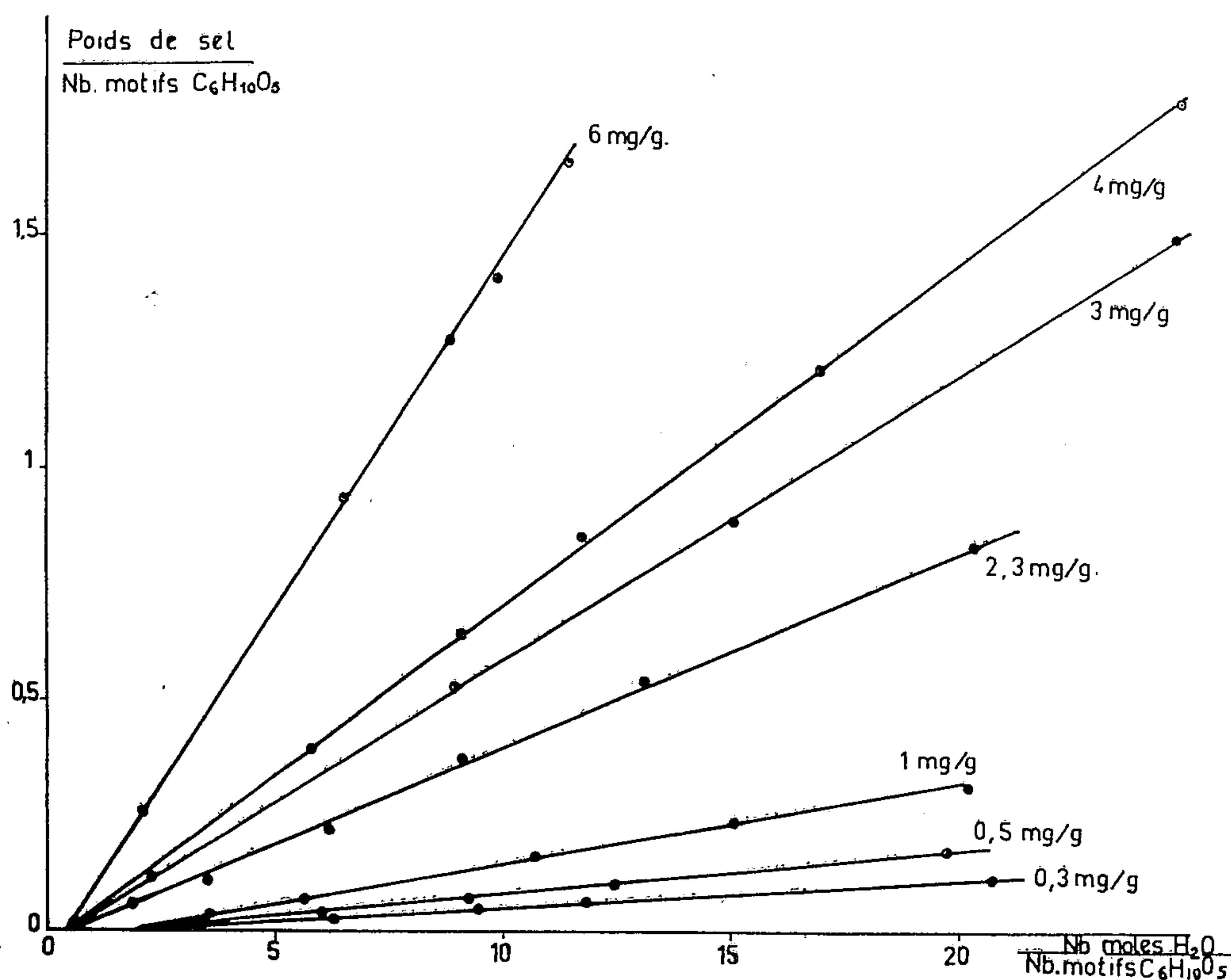
Partie expérimentale. — Le sel utilisé est le cobalticyanure de potassium, sel dont le cobalt, complexé sous forme d'anion, n'est pas fixé chimiquement par la cellulose.

Les mesures d'activité sont faites directement sur le rayonnement γ traversant la paroi de l'appareil à essorer, constitué par un petit cylindre en acier inoxydable dans lequel la cellulose est pressée à l'aide d'un piston de laiton perforé. De fortes pressions sont applicables à cet appareil à l'aide d'une petite presse hydraulique.

La technique opératoire est identique à celle qui a été décrite précédemment.

Le poids de sel par motif celloglucane, calculé à partir des activités, est porté en fonction du nombre de molécules d'eau par motif présentes à chaque stade d'essorage. Les concentrations sont repérées par les poids d'extrait sec des solutions évaporées à 80°.

Résultats. — Les droites obtenues pour les diverses concentrations convergent sur l'axe des quantités d'eau, aux points correspondant, soit au taux d'hydratation $(2C_6H_{10}O_5, H_2O)_n$, si la concentration est supérieure à 1 mg de sel par gramme de solution, soit au taux d'hydratation $(C_6H_{10}O_5, 2H_2O)_n$ si elle est inférieure. La transition est assez brusque pour ne pas permettre la mise en évidence d'hydrates intermédiaires.



L'hydrate à 1 mol d'eau par motif cellobiose déjà indiqué par Champetier ([2]) est ainsi retrouvé par cette méthode. En ce qui concerne le produit correspondant à une hydratation de 2 mol d'eau par motif celloglucane, il peut s'agir, soit d'un autre hydrate défini, soit d'une dissymétrie de répartition due à un équilibre de Donnan, mise en évidence aux faibles concentrations.

(1) B. Bloch, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1601.
(2) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.
(3) J. Néel, *Ann. Chim.*, (13), 2, 1957, p. 370.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réactions d'isomérisation catalysées par les chlorures métalliques en solution aqueuse chlorhydrique*. Note de MM. **Lucien Bonnot, Robert Jenny**, présentée par M. Paul Pascal.

En utilisant certains chlorures métalliques en solution aqueuse chlorhydrique comme catalyseurs d'isomérisation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, leur activité catalytique et leur sélectivité peuvent être plus élevées qu'en milieu anhydre.

Les chlorures métalliques dissous en solution aqueuse chlorhydrique ayant montré une activité catalytique dans l'alcoylation des hydrocarbures aromatiques ([1]) et aliphatiques ([2]), nous les avons essayés pour d'autres réactions dans lesquelles on a utilisé jusqu'à présent des chlorures anhydres. Ce type de catalyseur a ainsi montré son efficacité dans l'isomérisation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. L'étude a prouvé que la solution chlorhydrique possède une activité et une sélectivité bien souvent supérieures à celles présentées par le chlorure anhydre.

Le composé à isomériser est additionné de 1 % d'initiateur comme dans les procédés classiques. Dans les exemples donnés, l'initiateur est le chlorure de butyle tertiaire. L'hydrocarbure est alors agité avec le catalyseur dans un autoclave ou en tube scellé maintenu à la température choisie. A la fin de la réaction, la phase organique est séparée du catalyseur aqueux par décantation, lavée à la soude et à l'eau, séchée et analysée soit par chromatographie en phase gazeuse, soit par spectrométrie infrarouge.

Les exemples suivants montrent quelques-uns des résultats obtenus avec les chlorures ferrique, zincique et stannique.

Isomérisation du butane normal par le chlorure ferrique. — Le butane normal à l'état liquide et un volume égal de catalyseur constitué par $FeCl_3$—$2H_2O$ sont placés dans un autoclave sous une pression d'acide chlorhydrique de 42 kg/cm². En plus de son action chimique, cette pression maintient le butane liquide dans les conditions de l'essai. Le mélange est porté à 100° C et agité pendant 10 mn à cette température. Après refroidissement à — 65° C, on élimine l'acide gazeux et l'on sépare la phase organique liquide du catalyseur solidifié. L'évaporation, à la température ambiante, de la phase organique donne un gaz qui est analysé par chromatographie sur une colonne au tétraisobutylène. Ce gaz est un mélange de 82 % de butane normal et 18 % d'isobutane.

Isomérisation de l'o-xylène par le chlorure de zinc. — L'*o*-xylène est agité à une température de 200° C pendant 4 h, en présence du catalyseur constitué par $ZnCl_2$-1,25 H_2O saturé d'acide chlorhydrique sous la pression normale. La phase organique décantée, lavée et séchée est analysée par spectrométrie infrarouge. Elle est constituée par le mélange des trois xylènes, l'isomère para représentant les 10 % et l'isomère méta les 5 %.

Dans les mêmes conditions, mais avec le chlorure de zinc anhydre, nous n'avons pas obtenu d'isomères, mais de très faibles quantités de produits de constitution non élucidée.

Isomérisation de l'o-xylène par le chlorure stannique. — L'*o*-xylène traité dans les mêmes conditions que l'exemple précédent, mais avec le catalyseur obtenu par la saturation avec l'acide chlorhydrique sous pression normale et à la température ambiante de la solution $SnCl_4$—$4H_2O$, nous a conduit à un mélange de xylènes isomères contenant 22 % de forme para et 30 % de forme méta. Dans ces mêmes conditions, le chlorure stannique anhydre donne des résultats identiques à ceux obtenus avec le chlorure de zinc anhydre.

Isomérisation du cyclohexane par le chlorure de zinc. — Le cyclohexane agité pendant 6 h à 150° C avec une solution aqueuse chlorhydrique de chlorure de zinc obtenue par saturation par HCl dans les conditions normales de la solution $ZnCl_2$—1,25 H_2O, conduit à un mélange de cyclohexane et de 15 % de méthylcyclopentane. Avec le chlorure de zinc anhydre on n'obtient pas cet isomère, mais des produits de réaction plus profondément modifiés. L'analyse infrarouge semble indiquer que le plus abondant de ces produits est le méthyl-2 pentane qui constituerait environ les 30 % de la phase organique.

Isomérisation du mésitylène par le chlorure de zinc. — Le catalyseur obtenu par saturation par l'acide chlorhydrique à la pression normale de la solution $ZnCl_2$—1,25 H_2O isomérise en 6 h et à 250° C, le triméthyl-1.3.5 benzène. On obtient à côté du produit de départ 10 % de triméthyl-1.2.3 benzène et 30 % de triméthyl-1.2.4 benzène.

L'étude en cours a pour but de préciser l'influence des divers paramètres sur la vitesse de réaction, la nature et le rapport des isomères formés et l'apparition de résidus. Il apparaît déjà que l'excès de catalyseur par rapport à la phase organique favorise la vitesse de réaction et diminue le pourcentage de décomposition. D'autre part, si la présence d'acide chlorhydrique paraît indispensable, il semble par contre que l'augmentation de sa concentration, obtenue en utilisant l'acide chlorhydrique liquéfié avant fermeture de l'autoclave, favorise la décomposition des produits sans changer les proportions d'isomères.

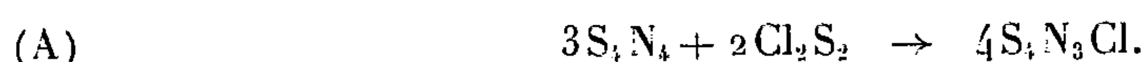
(1) R. Jenny, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3477; 248, 1959, p. 3555.
(2) L. Bonnot et R. Jenny, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1855.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une méthode d'obtention du chlorure de thiotrithiazyle*, Cl (S_4N_3). Note de M. **Henri Garcia-Fernandez**, présentée par M. Paul Pascal.

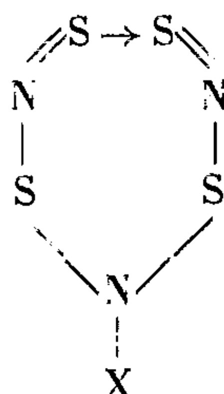
Le radical thiotrithiazyle $(S_4N_3)^{\cdot}$ est connu depuis 1880, époque à laquelle E. Demarçay (1) a obtenu plusieurs de ses sels. Plus tard, d'autres auteurs ont confirmé cette formule et établi une structure cyclique (2), (3). On ne connaît que très peu de réactions chimiques donnant lieu à la formation des sels de ce radical. On décrit une méthode inédite d'obtention du chlorure $Cl(S_4N_3)$ par réaction entre le monochlorure de selenium, Se_2Cl_2 et le sulfure d'azote, S_4N_4 en présence d'un solvant organique.

E. Demarçay a appelé chlorure de thiotrithiazyle Cl (S_4N_3), le composé qu'il a préparé pour la première fois en faisant réagir le S_4N_4 et le Cl_2S_2, en présence de chloroforme. Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :



$$(A) \qquad 3S_4N_4 + 2Cl_2S_2 \rightarrow 4S_4N_3Cl.$$

Elle est d'ailleurs exothermique et donne un composé se présentant sous forme de petites tablettes d'un jaune éclatant, stables à l'air sec et très solubles dans l'eau, mais insolubles dans la plupart des solvants organiques; les solutions dans l'eau s'hydrolisent assez rapidement avec décomposition. Le Cl (S_4N_3) se comporte comme un véritable sel. Le radical S_4N_3. possède une structure cyclique (2), (3), qu'on peut représenter



Dans l'électrolyse des solutions de Cl (S_4N_3) dans la pyridine on observe la formation, dans le compartiment anodique, de deux sulfures d'azote S_4N_4 et S_4N_2. Le groupe $S_4N_3^{\cdot}$ migre donc vers l'anode où, vraisemblablement, il se dismute suivant l'équation (6)



$$2S_4N_3^{\cdot} \rightarrow S_4N_4 + S_4N_2$$

Des trois procédés de préparation du Cl (S_4N_3) décrits dans la littérature chimique, les deux premiers sont basés sur la réaction entre le S_4N_4 d'une part, et le Cl_2S_2 ou le chlorure de thionyle, d'autre part. Ces deux procédés qui donnent des rendements de l'ordre de 90 %, fournissent un corps qui, d'après Muthmann (2) est souillé de polymères très difficiles à séparer par cristallisation. Seule, la réaction entre le S_4N_4 et le chlorure d'acétyle fournit un corps pur, mais avec un rendement faible (4), (5) qui ne dépasse guère 8 %.

TABLEAU I.

$(S_4N_3)Cl$ pur.		Poudre microcristalline obtenue.		Sélénium hexagonal.		S_4N_4.	
I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).
t fa	8,41	fa	8,41				
t fa	7,62	fa	7,62				
						mo	6,32
t fa	6,10					mo	6,06
	5,70						
mo	5,33	mo	5,36				
						fa	5,06
mo	4,97	mo	4,97				
mo	4,71					fo	4,76
						fo	4,61
mo	4,57	mo	4,52				
						mo	4,39
fo	4,32	fa	4,32				
mo	4,03	fa	4,03				
						fa	3,70
fo	3,86					fa	3,61
		fo	3,79	fo	3,79		
	3,55	fa	3,55				
fa	3,45						
		fa	3,39				
	3,34						
fo	3,22	mo	3,22				
						mo	3,61
fo	3,16	mo	3,16			t fa	3,02
		fa	3,015	t fo	3,015		
mo	3,07						
						fa	2,88
fa	2,93						
						fo	2,77
fo	2,752	fo	2,752			mo	2,61
fa	2,66					fa	2,36
						fa	2,24
mo	2,23						
		fa	2,189	fa	2,199		
mo	2,10					fa	2,10
		mo	2,074	mo	2,083		
		mo	2,003	fa	2,003		
						fa	2,02
mo	1,93	fa	1,939			fa	1,92
						fa	1,87
		t fa	1,893			fa	1,81
		mo	1,773	fa	1,773		
mo	1,733	mo	1,733				
		mo	1,640	fa	1,645		
mo	1,583	mo	1,583				
				fa	1,513		

Par analogie avec la réaction A, on peut envisager la formation du Cl (S_4N_3) par réaction, en présence de chloroforme, entre le Cl_2Se_2 et le S_4N_4. Dans ces conditions, il se forme un précipité microcristallin de couleur mauve qui est constitué, en sa plus grande partie, comme nous le verrons plus loin, par des microcristaux de (S_4N_3) Cl.

Partie expérimentale. — Dans un ballon à fond rond, de 250 ml de capacité, muni d'un réfrigérant à reflux, on place une solution de 6 g de Cl_2Se dans 50 ml de chloroforme bidistillé et 50 ml de tétrachlorure de carbone pur, on ajoute 9 g de cristaux de S_4N_4 et l'on chauffe au bain-marie à 45° pendant 20 mn; on laisse en repos pendant 1 h, on décante et l'on recueille le précipité dans un filtre de Büchner.

Analyse radiocristallographique. — Le précipité microscristallin obtenu a été tout d'abord examiné aux rayons X suivant la technique de Debye et Scherrer avec anticathode de cuivre. Nous avons appliqué la méthode dite de comparaisons. Ce diagramme a été comparé avec celui donné dans les mêmes conditions par le S_4N_3Cl pur d'une part, et par le sélénium hexagonal, d'autre part. L'analyse a été complétée par le diagramme du S_4N_4 cristallin. Les résultats figurent dans le tableau I :

L'examen du tableau montre que la poudre microcristalline obtenue est composée d'un mélange de (S_4N_3) Cl et du sélénium hexagonal. Les raies observées concordent assez bien avec celles données par l'un ou l'autre de ces corps. Le S_4N_3Cl pur donne un diagramme plus fourni, ce qui indiquerait la présence de cristaux mieux formés donnant un spectre sans interférences. L'absence de raies attribuable au S_4N_4 prouve que tout le S_4N_4 utilisé a réagi.

L'examen au microscope polarisant confirme ces résultats; en effet, on observe la présence de microcristaux de sélénium de 1 à 12 μ de diamètre. On observe aussi de gros amas microcristallins de (S_4N_3) Cl.

La réaction peut donc être exprimée par l'équation



$$(B) \qquad 2\,S_4N_4 + Cl_2Se_2 \rightarrow 2\,(S_4N_3)Cl + 2\,Se + N_2 \nearrow.$$

Si l'on apporte un excès de Cl_2Se_2 dans la réaction B et qu'on utilise le chlorure de thionyle comme solvant, de fines aiguilles se forment; elles seraient constituées par une association du Cl (S_4N_3) formé et de Cl_2Se_2 en excès (6).

(1) E. Demarçay, *Comptes rendus*, 91, 1880, p. 854 et 91, 1880, p. 1066.
(2) W. Muthmann et E. Seiter, *Ber*, 1, 1891, p. 677.
(3) M. Gœring et D. Schuster, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 2, 1953, p. 281.
(4) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, Paris, 3, 1933, p. 345.
(5) A. Mewsen, *Ber.*, 64, 1931, p. 2305 et 65, 1932, p. 1724.
(6) H. Garcia-Fernandez, Travaux en cours.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise, Service de Chimie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition thermique de formiates et d'oxalates métalliques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Dorémieux** et **André Boullé**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'influence, déjà signalée, de la nature de l'atmosphère sur la décomposition thermique des oxalates de fer, cobalt et nickel a été étendue aux oxalates de manganèse, cuivre et zinc et aux formiates de ces six métaux. Un effet promoteur de l'oxygène observé pour C_2O_4Fe et C_2O_4Co se manifeste aussi pour C_2O_4Mn et les formiates de ces métaux.

Nous avons poursuivi nos recherches relatives à l'influence de la nature de l'atmosphère (air, N_2, O_2, CO_2) sur l'allure de la décomposition des oxalates de fer, cobalt et nickel ([1]) et nous les avons étendues à d'autres oxalates (Mn, Zn, Cu) et aux formiates de ces différents métaux.

Les sels ont été préparés : par précipitation (action d'oxalate d'ammonium sur des solutions de chlorure, sulfate, nitrate du métal M) par double décomposition entre une solution de sulfate $M\,SO_4$ et $Ba\,(H\,COO)_2$, enfin par action de l'acide formique sur le métal M. On obtient des dihydrates cristallisés sauf $Cu\,C_2O_4$ qui est anhydre à la température ordinaire; dans certains cas, suivant le mode de préparation, la cristallisation est plus ou moins parfaite; les produits les mieux cristallisés ont une stabilité thermique plus grande, l'observation est nette dans le cas des formiates de nickel et de cobalt.

Pour chacun des sels et en atmosphère d'oxygène deux modes de décomposition sont possibles :

1° en deux étapes, lors de chauffages suivant une loi linéaire (120 et 60°/h) la décomposition débute à une température θ_d se poursuit à vitesse lente jusqu'à une température θ à partir de laquelle elle devient rapide; la valeur de θ dépend des conditions opératoires : vitesse de chauffe, poids de l'échantillon, etc.;

2° en une étape, lors de chauffages isothermes au-dessous d'une température θ_m, $\theta_d < \theta_m < \theta$.

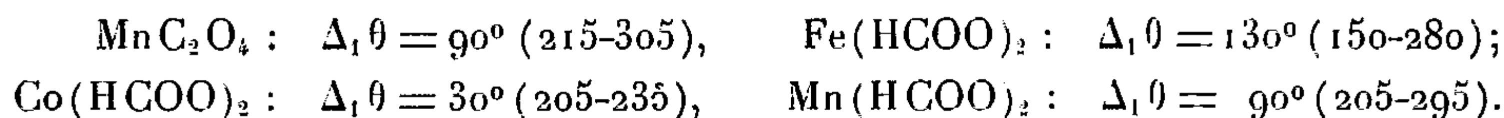
Signalons tout d'abord que, très souvent, au cours de chauffages dans l'air ou dans l'oxygène, la déshydratation n'est pas terminée lorsque la décomposition débute; un chauffage préliminaire dans un courant d'azote (la décomposition est fréquemment retardée en atmosphère inerte) permet d'obtenir le sel anhydre (formiates : Fe, Ni; oxalates : Fe, Ni, Zn).

L'abaissement $\Delta_1\theta$, déjà signalé, de la température θ_d de début de décomposition lorsque le chauffage est effectué dans l'oxygène au lieu d'azote est confirmé pour



$$Fe\,C_2O_4 : \quad \Delta_1\theta = 130^\circ \ (150\text{-}280), \qquad Co\,C_2O_4 : \quad \Delta_1\theta = 50^\circ \ (240\text{-}290)$$

et observé également pour



MnC_2O_4 : $\Delta_1\theta = 90^o$ (215-305), $Fe(HCOO)_2$: $\Delta_1\theta = 130^o$ (150-280);
$Co(HCOO)_2$: $\Delta_1\theta = 30^o$ (205-235), $Mn(HCOO)_2$: $\Delta_1\theta = 90^o$ (205-295).

Ces nombres correspondent à une vitesse de chauffe de 60°/h, et à une prise d'essai de 250 mg.

L'effet promoteur de l'oxygène ne s'observe pas pour $Ni\,C_2O_4$, ZnC_2O_4, $Cu\,C_2O_4$ et $Zn\,(H\,COO)_2$, $Cu\,(H\,COO)_2$ pour lesquels θ_d a les valeurs suivantes (aussi bien dans N_2 que dans O_2) : 290, 305, 255, 210 et 170°, mais aux températures supérieures à θ_d, la décomposition devient beaucoup plus rapide dans O_2 que dans N_2, sauf pour C_2O_4Zn. La même observation est faite au cours de chauffages isothermes; ainsi $Zn\,(H\,COO)_2$ ($\theta_d = 210^o$) est totalement décomposé en 4 h à 211° dans l'oxygène (la montée en température et l'établissement de la régulation étant effectués en atmosphère d'azote), alors qu'en 3 h à 213° dans l'azote il n'a perdu que 2 % de son poids.

Enfin, un effet inverse a lieu pour $Ni\,(H\,COO)_2$ dont la décomposition débute 20° plus bas dans N_2 (170°) que dans O_2 (190°), la vitesse étant faible au début dans les deux cas; mais, à partir de 230° dans O_2, la réaction est instantanée; seul est visible, sur la courbe de perte de poids enregistrée à la thermobalance, le point le plus bas dont la position indique qu'on a obtenu à ce stade du métal pur; celui-ci s'oxyde immédiatement et la reprise de poids est en accord avec le passage de Ni à Ni O. Au moins dans les conditions précédentes, le produit primaire de la décomposition semble être le métal.

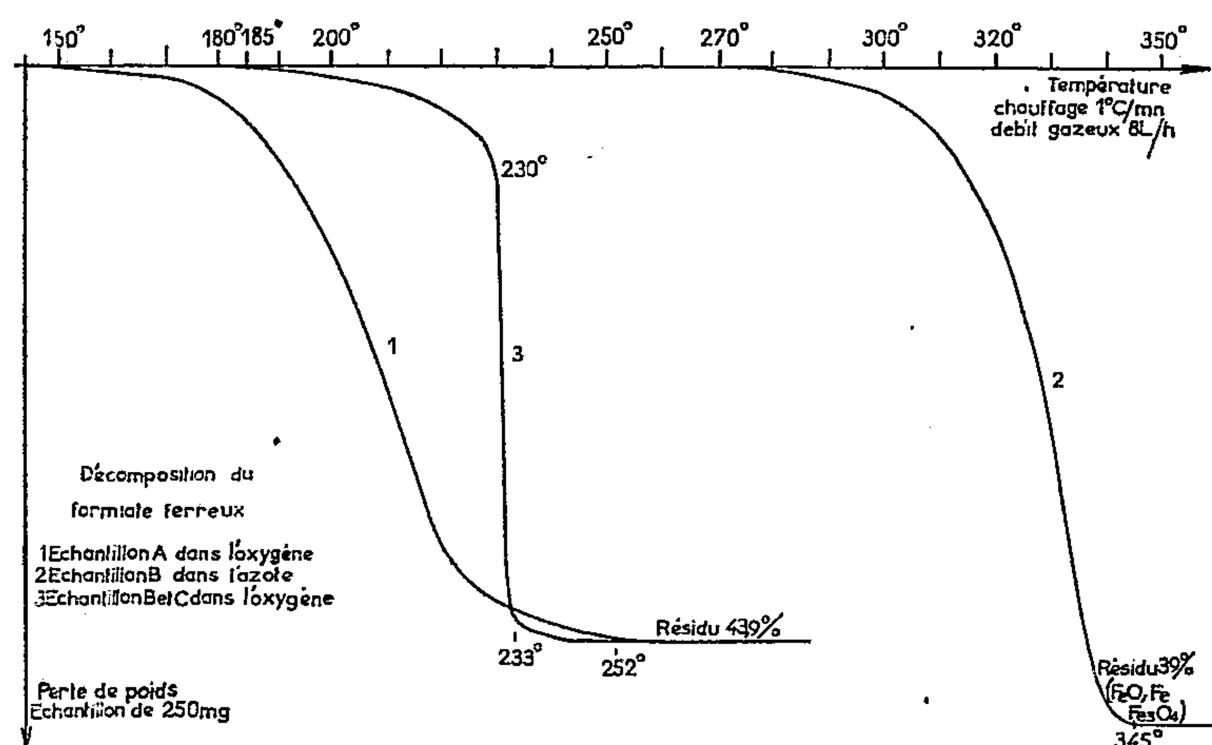
L'allure des courbes de pertes de poids, lorsqu'on opère dans l'oxygène, peut s'expliquer par un autochauffage du sel étudié dès qu'il commence à se décomposer à θ_d; sa température, par suite de la chaleur d'oxydation du métal libéré, s'élève plus vite que celle du four et atteint une valeur θ_r pour laquelle la décomposition devient très rapide (le four est alors à la température θ indiquée précédemment). La mesure de θ_r a été effectuée à l'aide d'un couple réalisé avec des fils fins (la soudure étant au sein de l'échantillon) dont la mise en place ne pertube pas l'enregistrement des pertes de poids. Un écart $\Delta_2\theta$ est effectivement mis en évidence, à partir de θ_d, entre la température du produit et celle du four; il augmente lentement jusqu'à ce que le produit soit à la température θ_r ($\Delta_2\theta = \theta_r - \theta$), mais ensuite il peut atteindre une centaine de degrés, car la vitesse de réaction devient alors très grande. Ainsi, pour $Fe(H\,COO)_2$ (fraîchement préparé et chauffé à 60°/h), $\Delta_2\theta = 11^o$, 1 mn avant de parvenir à $\theta_r = 230^o$ et $\Delta_2\theta = 170^o$ dès qu'on dépasse θ_r.

Avec $Fe\,C_2O_4$, pour lequel $\theta_m = 195^o$ (température minimale à partir de laquelle la décomposition a toujours lieu en deux étapes), deux chauffages isothermes ont été réalisés (la montée en température et la régulation étant toujours effectuées en atmosphère d'azote) :

1° à 189°, l'oxygène étant introduit à l'instant $t = 0$, $\Delta_2\theta = 11°$ à $t = 2$ mn, puis $\Delta_2\theta$ diminue lentement, cependant que la vitesse de réaction, maximale à $t = 0$, diminue également;

2° à 195°, à $t = 1$ mn, $\Delta_2\theta = 25°$ provoquant la décomposition rapide, $\Delta_2\theta$ atteint 100° en cours de réaction et lorsque celle-ci est terminée il est encore de 22°.

Les déterminations de vitesse initiale v_0 faites dans le cas de FeC_2O_4 avaient permis de constater que les variations de $\log v_0$ en fonction de $1/T$ n'étaient pas linéaires, ce qui laissait supposer que précisément la température du produit en cours d'évolution n'était pas celle de l'enceinte.



Dans le cas des formiates de fer et de zinc, le mode de préparation et l'âge des produits paraît avoir une influence. Ainsi pour $Fe(HCOO)_2$, provenant de l'attaque du métal par l'acide, on note suivant qu'on utilise un échantillon : A fraîchement préparé ou B conservé 15 jours (sous vide, car le sel est instable à l'air) :

a. un abaissement de θ_d (280-260°) et de θ_r (320-300°) en atmosphère d'azote (courbe 2);

b. un relèvement de θ_d (150-185°) et de θ_r (180-230°) en atmosphère d'oxygène; l'effet promoteur de ce gaz est donc diminué pour un produit vieilli (courbes 1 et 3).

Quant au formiate ferreux obtenu par action de $FeSO_4$ sur $Ba(HCOO)_2$ (échantillon C) il se comporte comme les échantillons précédents vieillis (courbe 3). Des différences de structure physique peuvent expliquer ces observations.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) A. Boullé et J. L. Dorémieux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2211.

(*Laboratoire de Chimie, École des Mines, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de la néoruscogénine.* Note (*) de MM. **Jean Robert**, **Roger Vaupré** et **Gilbert Poiget**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse en milieu acide des saponosides du rhizome de *Ruscus aculeatus* (Petit Houx, Fragon) a permis à Sannié et Lapin (1) d'isoler, à côté de la ruscogénine ou hydroxy-1β diosgénine (2), une deuxième sapogénine qui ne serait autre, d'après ces auteurs, que l'isomère « normal » de la ruscogénine, c'est-à-dire l'hydroxy-1β yamogénine.

Cependant l'examen approfondi du spectre infrarouge du diacétate de néoruscogénine en solution dans le sulfure de carbone révèle les particularités suivantes qui nous paraissent difficilement conciliables avec la formule envisagée : présence d'une bande faible vers 1655 cm^{-1} qu'on ne peut attribuer à la double liaison Δ_5 à laquelle correspond normalement dans cette région une bande très faible située vers 1665 cm^{-1}, présence d'une bande forte vers 878 cm^{-1} qu'on ne retrouve dans aucun spectre d'acétate de sapogénine de la série « normale » (3), absence de la bande vers 850 cm^{-1} caractéristique de la série « normale » (3).

Ces anomalies spectrales pouvant s'expliquer par la présence d'une liaison éthylénique supplémentaire, nous avons soumis le diacétate de néoruscogénine à un essai d'hydrogénation; nous avons ainsi constaté qu'en présence de palladium sur noir ou sur sulfate de baryum, le diacétate de néoruscogénine fixe rapidement une molécule d'hydrogène tout en conservant, d'après son spectre infrarouge, sa double liaison Δ_5; cette constatation permet de conclure que la néoruscogénine possède, en plus de sa double liaison Δ_5, une autre double liaison éthylénique.

Du fait que la néoruscogénine s'isomérise facilement en pseudonéoruscogénine et conduit, par dégradation oxydante de celle-ci au même pregnadiène que la ruscogénine (le dihydroxy-1β, 3β céto-20 $\Delta_{5,16}$-pregnadiène) (4), la double liaison supplémentaire doit se trouver dans le noyau F.

Le produit brut obtenu dans l'hydrogénation de cette double liaison du noyau F du diacétate de néoruscogénine se présente, d'après son spectre infrarouge, comme un mélange de diacétate de ruscogénine et d'une autre sapogénine diacétylée de la série « normale ». Cette dernière génine peut être isolée par cristallisations successives dans le méthanol et l'éthanol : F (bloc Kofler) 185°; $[\alpha]_D^{25}$-89° ($c = 1$, chloroforme). Nous l'avons identifiée au diacétate d'hydroxy-1β yamogénine, c'est-à-dire à l'isomère « normal » du diacétate de ruscogénine, par les critères suivants :

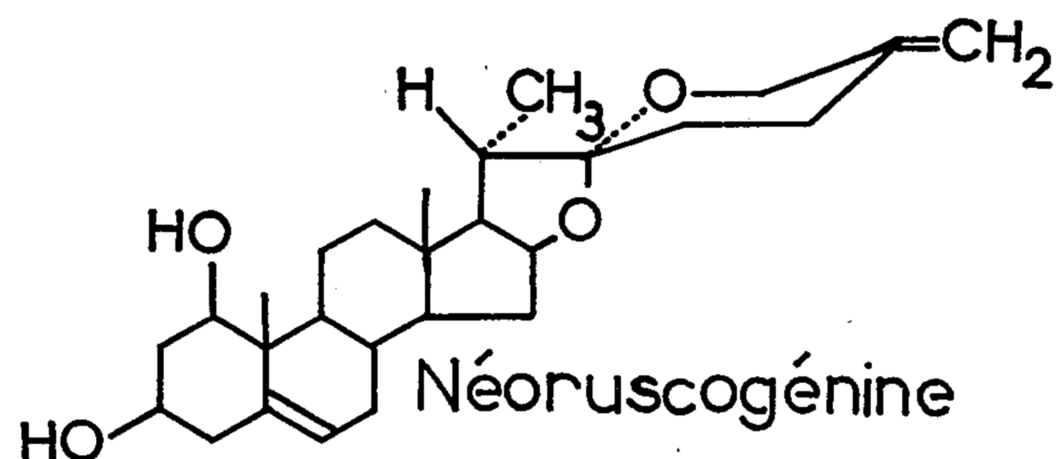
a. son spectre infrarouge présente les caractères habituels des spectres des acétates de sapogénines de la série « normale » (3) à savoir : bandes vers 918 et 896 cm^{-1}, la première étant trois fois plus intense que la seconde, et bande vers 851 cm^{-1};

b. par chauffage prolongé au reflux avec de l'éthanol additionné d'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que pour l'isomérisation de la yamogénine en diosgénine ([5]), cette dihydronéoruscogénine s'épimérise en ruscogénine.

Le diacétate de néoruscogénine donne donc par hydrogénation deux isomères : le diacétate de ruscogénine de la série « iso » et le diacétate d'hydroxy-1β yamogénine de la série « normale »; comme l'isomérie entre les génines de la série « iso » et leur isomère de la série « normale » est due uniquement à une différence de configuration autour du carbone 25 ([6]), ([7]) il en résulte que la double liaison du noyau F de la néoruscogénine doit être attachée au carbone 25.

Afin de trancher entre les trois positions possibles de cette double liaison : Δ_{24}, Δ_{25}, $\Delta_{25(27)}$, nous avons ozonisé pendant 40 mn à — 15° le diacétate de néoruscogénine en utilisant le mode opératoire de Dœuvre ([8]); après hydrolyse de l'ozonide, un dosage colorimétrique a montré la formation d'environ une molécule de méthanal, alors qu'il ne s'en forme que 0,4 mol dans les mêmes conditions avec le diacétate de ruscogénine. Cette différence est suffisamment significative pour qu'on puisse conclure à l'existence d'une double liaison méthylénique $\Delta_{25(27)}$ dans la molécule de néoruscogénine.

Nous proposons donc la formule suivante pour la néoruscogénine :



qui serait alors, en utilisant la nomenclature de Wall et Serota ([6]), le dihydroxy-1β, 3β 20α, 22β $\Delta_{5, 25(27)}$-spirostadiène.

Les réactions de dégradation suivantes nous ont permis de confirmer la structure méthylénique de la néoruscogénine :

a. L'oxydation par l'acide chromique de la pseudonéoruscogénine [F (bloc Kofler) 196-197°; $[\alpha]_D^{22}$ + 3° (*c* = 1, éthanol)] suivie d'une saponification en milieu alcalin donne, non pas de l'acide α-méthylglutarique dextrogyre ainsi que l'ont indiqué Sannié et Lapin ([1]) mais de l'acide α-méthylèneglutarique [F (bloc Kofler) 129-131°], identifié par son point de fusion et son spectre infrarouge à un échantillon préparé par synthèse selon Pechmann et Rohm ([9]).

b. L'oxydation par l'acide chromique du triacétate de pseudonéoruscogénine [F-(bloc Kofler) 77-79°; $[\alpha]_D^{20}$-13° (*c* = 1, éthanol)] suivie d'un

traitement par ébullition dans l'acide acétique d'après Cameron et coll. ([10]) donne l'acide acétoxy-5 méthylène-4 valérique ($É_{0,2}$ 93-95°) dont nous avons mis en évidence la structure méthylénique par l'identification du méthanal dans les produits d'hydrolyse de son ozonide ainsi que par sa transformation par saponification puis oxydation en acide α-méthylène-glutarique. La présence d'un ester allylique dans la molécule de cet acide acétoxy-5 méthylène-4 valérique a d'autre part été confirmée par son hydrogénolyse facile en acide acétique et acide isocaproïque.

La néoruscogénine est la première sapogénine connue possédant une double liaison dans le noyau F; on peut se demander toutefois si cette double liaison existe déjà dans la saponine du Petit Houx; nous pensons plutôt que, dans la plante, la saponine est hydroxylée en 25 et que, au tion avec création de la double liaison $\Delta_{25(27)}$; en effet, il n'est pas impossible cours de son hydrolyse sulfurique, l'hydroxyle en 25 subit une déshydrata-qu'on puisse trouver dans les végétaux des sapogénines hydroxylées en 25 puisqu'on en connaît déjà au moins une dans le règne animal : l'isocholégénine, isolée de la bile de bœuf ([11]).

(*) Séance du 25 avril 1960.

([1]) C. SANNIÉ et H. LAPIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1237.
([2]) W. R. BENN, F. COLTON et R. PAPPO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3920.
([3]) C. R. EDDY, M. E. WALL et M. K. SCOTT, *Analyt. Chem.*, 25, 1953, p. 266.
([4]) A. L. NUSSBAUM et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5230.
([5]) R. E. MARKER et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1204.
([6]) M. E. WALL et S. SEROTA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6481.
([7]) R. K. CALLOW et P. N. MASSY-BERESFORD, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4482.
([8]) J. DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, p. 612.
([9]) H. VON PECHMANN et O. ROHM, *Ber.*, 34, 1901, p. 427.
([10]) A. F. B. CAMERON et coll., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2807.
([11]) E. MOSETTIG et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5222.

(21, *rue Jean Goujon, Paris*, 8e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses par des composés ω-méthoxy-undécyliques.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann**, **Raymond Dulou** et Mme **Lucette Duhamel**, présentée par M. Marcel Delépine.

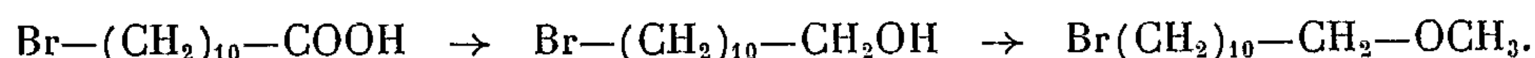
L'acide ω-bromo-undécylique permet d'obtenir en deux étapes, avec un rendement global de 70 %, le bromure d'ω-méthoxy-undécyle, qui se prête à de nombreuses synthèses, en particulier par l'intermédiaire de l'organomagnésien correspondant.

Le bromo-1 méthoxy-11 undécane, $CH_3O—(CH_2)_{10}—CH_2Br$ avait été préparé par Bowman [1], puis par Hamaide [2] au moyen des réactions suivantes : estérification de l'acide ω-bromo-undécylique, $Br—(CH_2)_{10}—COOH$, formation de l'ester ω-méthoxylé par action du méthylate de sodium, réduction selon Bouveault et Blanc et bromuration de l'alcool méthoxylé par PBr_3.

Nous avons employé cette méthode avec deux modifications. La réduction de l'ester méthoxylé est effectuée par l'aluminohydrure de lithium, ce qui a porté le rendement de 57 à 93 %. L'alcool est transformé [3] en toluène-sulfonate (F 27°; Rdt 87 %), puis en bromure par ébullition dans l'acétone avec du bromure de calcium (Rdt 83 %). Le rendement global, pour l'ensemble des cinq opérations, a été de 60 %, contre 40 obtenus par Hamaide. Les caractéristiques du produit sont les mêmes que celles indiquées par les auteurs antérieurs. Nous avons pu le faire cristalliser (F 13°).

Le toluène-sulfonate permet également de préparer l'iodure $CH_3O-(CH_2)_{11}I$ par l'iodure de sodium (Rdt 95 %; F 12°) $É_{1,5}$ 148° ainsi que le nitrile déjà connu [4] $CH_3O—(CH_2)_{11}—CN$ (Rdt 78 %) au moyen du cyanure de potassium. Il a été également transformé en aldéhyde $CH_3O—(CH_2)_{10}—CHO$, au moyen de diméthylsulfoxyde [5]. Voici ses constantes : $É_{1,5}$ 140-142°, oxime F 60°, dinitro-2,4 phénylhydrazone F 78°,5.

Nous avons ensuite mis au point une méthode nouvelle de préparation du bromure par une voie plus simple, ne comportant que deux étapes, et dont voici le schéma



$$Br—(CH_2)_{10}—COOH \rightarrow Br—(CH_2)_{10}—CH_2OH \rightarrow Br(CH_2)_{10}—CH_2—OCH_3.$$

L'acide bromé peut subir directement la réduction en alcool par l'aluminohydrure de lithium. Le bromoalcool est isolé avec un rendement de 90 %. Il fond à 45-46°, en accord avec Beets et Meerburg [6], qui l'avaient obtenu à partir de l'undécénol. Par action du tertioamylate de sodium à froid, sans excès, nous avons pu former l'alcoolate $Br—(CH_2)_{10}—CH_2ONa$, sans toucher au brome. Ensuite, la méthylation a été faite par 15 h d'ébullition dans le benzène avec le sulfate de méthyle. Le rendement est de 78 %. Le produit a les constantes déjà connues ($É_{1,5}$ 119°; F 13°; d_4^{20} 1,083;

n_D^{20} 1,462). C'est surtout par son aptitude à former des organomagnésiens que ce bromure rend possible de nombreuses synthèses. Un essai avec l'iodure correspondant nous a conduits essentiellement à une synthèse de Wurtz, avec formation de diméthoxy-1.22 docosane (F 53°), déjà connu (2). Avec le bromure, le réactif de Grignard se forme plus efficacement, bien que le produit de doublement apparaisse toujours (1).

Voici les synthèses magnésiennes que nous avons réalisées jusqu'ici. La carbonatation nous a donné l'ω-méthoxy-dodécanoïque (F 45 à 46°, Rdt 40 %), déjà connu (4).

L'action du nitrile signalé plus haut a permis d'isoler, bien qu'avec un rendement médiocre, la diméthoxy-1.23 tricosanone-12 (F 67-67°,5) :



$$CH_3O-(CH_2)_{10}-CH_2MgBr + CH_3O-(CH_2)_{11}-CN \rightarrow CH_3O-(CH_2)_{11}-CO-(CH_2)_{11}-OCH_3.$$

L'identité et la pureté du produit ont été contrôlées, comme pour les autres produits décrits, par l'analyse. On a obtenu une oxime, fondant à 47°.

Le bromure d'ω-méthoxy-undécyle devient ainsi une matière première assez accessible, puisque l'acide bromé de départ est un produit utilisé dans l'industrie. On peut donc envisager avec lui de nombreuses synthèses de composés aliphatiques à longues chaînes, en introduisant d'un coup 11 atomes de carbone avec une fonction primaire comme amorce de nouvelles réactions. Son utilisation se raccorde directement à la méthode de récurrence de Kirrmann et Berschandy (7).

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) R. E. Bowman et R. G. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4151.

(2) N. Hamaide, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 306.

(3) *Organic Synthèses*, 20, 1940, p. 50.

(4) G. I. Samokhvalov, J. E. Sibirtseva et E. I. Genkin, *C. A.*, 47, 1953, p. 3230.

(5) N. Kornblum, W. J. Jones et G. I. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4113.

(6) M. G. Beets et W. Meerburg, *C. A.*, 48, 1954, p. 3900.

(7) A. Kirrmann et S. Berschandy, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1373; *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 994.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action déshydratante de l'acide molybdique en phase liquide sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires.* Note (*) de M. **Pierre Mastagli** et Mlle **Chantal de Fournas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs comparent l'action de l'acide molybdique avec celle de l'acide tungstique sur les alcools. Ils montrent que l'acide molybdique déshydrate les alcools tertiaires et secondaires. Aucun de ces deux réactifs ne touche aux alcools primaires.

Continuant nos travaux sur l'action déshydratante de l'acide tungstique sur les alcools, nous avons pensé les étendre à un réactif qui lui est assez proche : le trioxyde de molybdène-MoO_3.

Une première étude rapide comparée nous a montré que cet anhydride molybdique est en fait plus actif que l'acide tungstique. Nous avons donc cherché une méthode spécifique qui pouvait nous donner des rendements quantitatifs, ou presque, dans la déshydratation des diverses classes d'alcools.

Nous avons remarqué que si on maintient un alcool à la température de 190°C dans un bain de nitrite nitrate en présence d'un oxyde métallique, il se déshydrate. Mais cette déshydratation est influencée, comme on pouvait s'y attendre, par la structure de l'alcool.

Les alcools primaires ne subissent, pour ainsi dire, aucune déshydratation, soit en présence d'acide tungstique, soit en présence d'anhydride molybdique.

Les alcools secondaires, au contraire, placés dans les mêmes conditions se déshydratent quantitativement avec le trioxyde de molybdène et partiellement avec l'acide tungstique.

Quant aux alcools tertiaires, ils se déshydratent quantitativement en présence de l'un ou l'autre de ces deux réactifs.

Il y a donc là une méthode intéressante et rapide de caractérisation des alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Pour l'action de l'acide tungstique, nous avons déjà résumé dans une publication antérieure [1] les résultats obtenus sur différents alcools. Avec le trioxyde de molybdène nous obtenons des résultats quantitatifs sur les alcools secondaires.

Voici la méthode employée :

On règle pour chaque expérience, au moyen d'un régulateur à gaz, un bain de nitrite nitrate à 190° C exactement et l'on y place un ballon à distiller de 25 ml.

Prenons, par exemple, le cas de l'alcool caprylique ou octanol-2. Nous pesons 10 g d'alcool caprylique et 1 g de MoO_3 et nous chauffons le mélange durant 3 h jusqu'à ce que la distillation s'arrête. Le thermomètre placé

en haut de la colonne indique une température de 90-100° car le distillat est composé de carbure éthylénique et de l'eau formant azéotrope. Le récepteur lui-même est gradué. On y ajoute un cristal de sulfate de sodium et des traces de laurylsulfonate de sodium pour aider à la décantation et on lit très exactement sur la graduation la quantité d'eau obtenue.

La quantité d'eau correspond quantitativement à la quantité d'alcool traité à 1 ou 2 % près.

Des *mélanges* d'alcools primaires et secondaires ou primaires et tertiaires ont été ainsi analysés avec succès. Seul l'alcool secondaire ou tertiaire se déshydrate.

Nous résumons dans le tableau suivant les principaux résultats obtenus.

Alcools traités.	Catalyseur employé.	Volume d'eau (ml) obtenu.	Volume d'eau (ml) calculé.
7,48 g de diméthylbenzylcarbinol	1 g de WO_3	0,85	0,89
7,99 g de diméthylbenzylcarbinol 4,13 g d'alcool laurique	1 g de WO_3	0,95	0,95
10 g d'alcool caprylique	1 g de MoO_3	1,35	1,38
10 g » » 10 g » laurique	1 g de MoO_3	1,38	1,38

Conclusion. — Tandis que l'acide tungstique ne donne des résultats quantitatifs de déshydratation que sur les alcools tertiaires, l'anhydride molybdique peut être employé avec succès sur les alcools secondaires et tertiaires. Donc son activité est plus étendue que celle de l'acide tungstique.

On pourra donc déclarer primaire, un alcool qui est insensible à l'action des acides tungstique et molybdique, secondaire un alcool se déshydratant sous l'influence de l'acide molybdique et tertiaire, un alcool se déshydratant sous l'influence de l'acide tungstique.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) P. Mastagli et Chantal de Fournas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1352.

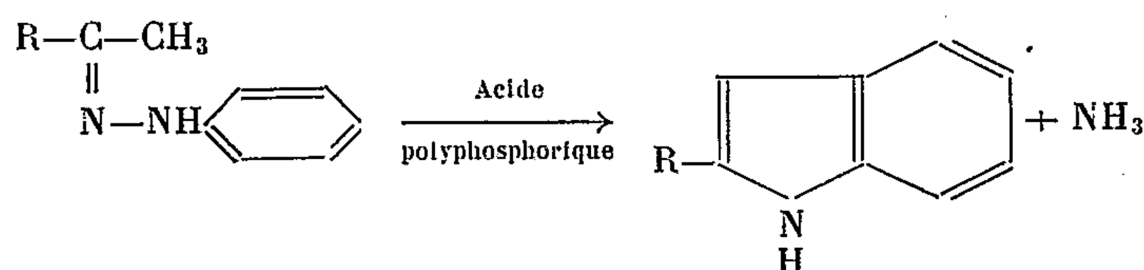
(*Institut Catholique, Laboratoire de Chimie organique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques indoles substitués.* Note (*) de MM. **Armand Calvaire** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note les auteurs décrivent quelques indoles substitués, qui ont été préparés par cyclisation, à partir de phénylhydrazones arylées ou hétérocycliques, en utilisant l'acide polyphosphorique, qui est un mélange d'acide orthophosphorique et d'anhydride phosphorique, comme agent cyclisant.

Afin d'obtenir des indoles aldéhydes substitués, nous avons été amenés à préparer des indoles par cyclisation de phénylhydrazones arylées ou hétérocycliques.

Nous avons utilisé, comme agent cyclisant, l'acide polyphosphorique. Ce réactif est un mélange en proportions équimoléculaires d'acide orthophosphorique à 85 % et d'anhydride phosphorique. C'est un produit presque incolore, extrêmement visqueux, à température ordinaire, mais devenant fluide vers 60 à 70° C ([1]). Ce réactif, qui possède à la fois des propriétés cyclisantes et déshydratantes, a été employé la première fois, avec succès par Kissmann, Farnworth et Witkop ([2]) dans la préparation d'indoles variés par la méthode de Fischer, suivant l'équation chimique ci-dessous :



La réaction est extrêmement exothermique, aussi pour éviter la formation de goudrons, il est nécessaire de refroidir.

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

Dans un ballon à trois tubulures, auquel on a adapté, un thermomètre, un agitateur et un réfrigérant muni d'un tube de chlorure de calcium, on introduit un mélange composé de cinq parties d'acide polyphosphorique, et une partie de l'hydrazone. On chauffe vers 60-70° pour amorcer la réaction, la température s'élève rapidement, il faut alors cesser le chauffage. Au bout d'une demi-heure au maximum, la réaction est terminée, on verse le contenu du ballon dans de l'eau glacée, en agitant avec soin, on essore au büchner et l'indole est purifié par cristallisation dans un solvant approprié (alcool, ligroïne ou benzène).

C'est ainsi qu'on a obtenu les indoles suivants, qui, à notre connaissance, n'ont pas été préparés :

p-iodo-phényl-2 indole $C_{14}H_{10}NI$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la paraiodoacétophénone. F 240° C; Rdt 60 %;

(*p*-méthyl-phényl)-2 indole $C_{15}H_{13}N$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la paraméthylacétophénone. F 216° C; Rdt 60 %; avec décomposition;

(*p*-éthyl-phényl)-2 indole $C_{16}H_{15}N$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la paraéthylacétophénone. F 196° C; Rdt 40 %; avec décomposition;

(*p*-propyl-phényl)-2 indole $C_{17}H_{17}N$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la parapropylacétophénone. F 193° C; Rdt 40 %; avec décomposition;

(*o*-hydroxy-phényl)-2 indole $C_{14}H_{11}NO$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de l'orthohydroxyacétophénone. F 161-162° C; Rdt 75 %;

(*m*-nitro-phényl)-2 indole $C_{14}H_{10}N_2$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de la métanitroacétophénone. F 172-173° C; Rdt 50%;

Furyle-2 indole-2 $C_{12}H_9ON$. Ce composé a été obtenu par cyclisation de la phénylhydrazone de l'acétyl-2 furanne. F 122-123° C; Rdt 50 %.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) F. D. Popp et W. E. Mac Ewen, *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 321; Bell, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1948, p. 1464.

(2) Kissmann, Farnsworth et Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3948.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'orientation particulière dans l'alcoylation de la cyclohexène-2 one-1 et de la diméthyl-4.4 cyclohexène-2 one-1*. Note de M. **Jean-Marie Conia** et Mlle **Andrée Le Craz**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'allylation de la cyclohexène-2 one-1 conduit successivement aux allyl-2, diallyl-2.6, triallyl-2.6.6 cyclohexène-2 one-1, et enfin à la tétraallyl-2.2.6.6 cyclohexène-3 one-1; la dibenzylation de la diméthyl-4.4 cyclohexène-2 one-1 donne la diméthyl-4.4 dibenzyl-6.6 cyclohexène-2 one-1.

Nous rapportons quelques résultats obtenus dans la mono- et la polyalcoylation de la cyclohexène-2 one-1 (I) (cyclénone non substituée en 3) et de la diméthyl-4.4 cyclohexène-2 one-1 (V) (cyclénone non tautomérisable), par la méthode au *t*-amylate de sodium.

Les rendements sont faibles par suite de la fragilité, en milieu très alcalin, des cétones de départ et de celles obtenues dans les stades successifs d'alcoylation; mais ces derniers révèlent l'orientation très différente de celle constatée respectivement avec les méthyl-3 cyclohexène-2 ones-1 [1], [2] et dans le cas général des cétones tautomérisables [3].

1. *Allylations de la cyclohexène-2 one-1* (I). — Nous décrivons une opération type dans laquelle on utilise trois équivalents en *t*-amylate et bromure d'allyle par rapport à la cyclohexénone et qui permet l'isolement par rectification soignée, des mono-, tri-, et tétraallylcyclohexénone.

Selon la technique habituelle, on introduit peu à peu 1200 ml d'une solution benzénique 2 N de *t*-amylate de sodium, dans le mélange agité et refroidi de cyclohexène-2 one-1 (85 g), bromure d'allyle (322 g) et éther anhydre (300 ml). On chauffe ensuite une demi-heure à reflux et, après refroidissement, on lave à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau pure, on sèche sur $CaCl_2$ et rectifie soigneusement.

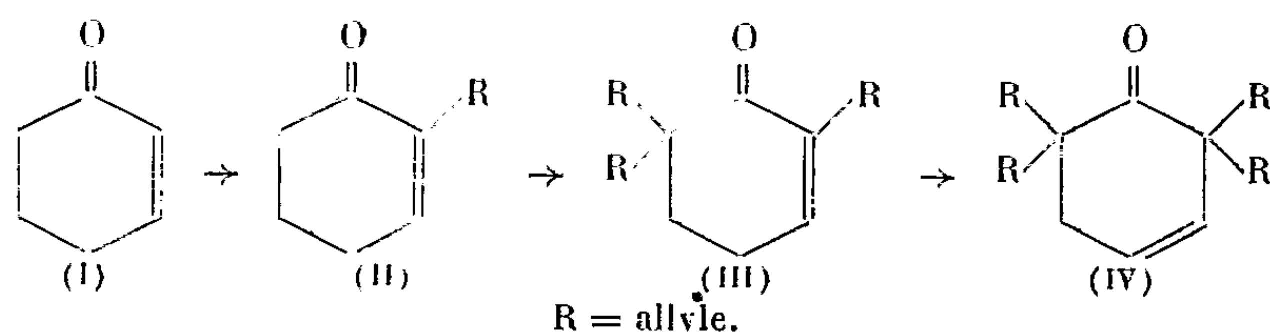
A côté d'une importante quantité de produits résineux, (89 g) on obtient trois fractions principales :

— La fraction $É_{1,5}$ 69-71°; $n_D^{21,5}$ 1,4900 (2 g) est constituée par *l'allyl-2 cyclohexène-2 one-1* (II) (souillée d'un peu de cétone isomère β-éthylénique) λ_{max}^{EtOH} 231 mμ (5 600); ν (C=O non conjugué) 1710 cm^{-1}, bande faible; ν (C=O conjugué) 1675 cm^{-1}, bande très forte; ν (C=C) 1645 cm^{-1}; δ (=C—H) 915 et 1000 cm^{-1}. Elle donne une dinitro-2.4 phénylhydrazone rouge F 171°, $C_{15}H_{16}O_4N_4$ calculé %, N 17,76; trouvé %, N 17,71; $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 380 mμ (19 000).

— La fraction $É_{0,5}$ 80°; $n_D^{21,5}$ 1,5050 (22 g) est de la *triallyl-2.6.6 cyclohexène-2 one-1* (III) (on n'isole pas de cétone diallylée) λ_{max}^{EtOH} 236 mμ (6 800) et 330 mμ (100); ν (C=O conjugué) 1670 cm^{-1} bande forte (on ne constate pas de bande C=O non conjugué à 1710 cm^{-1}); ν (C=C) 1645cm^{-1}; δ (=C—H) 915 et 1000 cm^{-1} très forte. $C_{15}H_{20}O$, calculé %, C 83,28;

H 9,31; trouvé %, C 83,14; H 8,99. Cette cétone ne donne pas de dérivé caractéristique. Dans l'acide acétique en présence de platine, elle fixe quatre molécules d'hydrogène en donnant la cétone saturée $\acute{E}_{0,5}$ 80-82° dont le spectre infrarouge est superposable à celui d'un échantillon de tripropyl-2.2.6 cyclohexanone préparé différemment, et qui ne donne pas non plus de dérivé caractéristique.

— La fraction $\acute{E}_{0,5}$ 95-100°; $n_D^{21,5}$ 1,5050 (3 g) est constituée de *tétra-allyl*-2.2.6.6 *cyclohexène*-3 *one*-1 (IV) contenant 35 % de la cétone (III). Ceci est prouvé par la chromatographie en phase vapeur (on obtient les deux pics correspondants), et par les spectres ultraviolet et infrarouge : λ_{max}^{EtOH} 236 mμ (3 200), 285 mμ (190) et 330 mμ (85); ν (C=O non conjugué) 1705 cm⁻¹ et ν (C=O conjugué) 1675 cm⁻¹, bandes fortes; ν (C=C) 1645 cm⁻¹; δ (=C—H) 920 et 1000 cm⁻¹. D'autre part, 2 g de cette fraction, hydrogénés catalytiquement comme ci-dessus, fixent 850 ml d'hydrogène et donnent un produit qui cristallise partiellement; on isole 0,7 g d'un solide F 43°, dont le mélange avec un échantillon de tétrapropyl-2.2.6.6 cyclohexanone F 43° préparé différemment n'accuse aucun abaissement du point de fusion (les spectres infrarouges sont identiques) et 1,2 g d'un liquide dont le spectre infrarouge montre qu'il est constitué de tripropyl-2.2.6 et tétrapropyl-2.2.6.6 cyclohexanone en quantités approximativement égales.

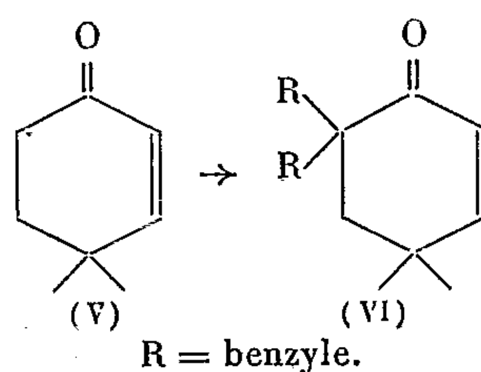


R = allyle.

2. *Dibenzylation de la diméthyl*-4.4 *cyclohexène*-2 *one*-1 (V). — On prépare rapidement et avantageusement la cyclohexènone (V) en introduisant dans une solution méthanolique de méthylvinylcétone (une mole) et d'isobutanal (une mole) une solution méthanolique de méthylate de sodium N/1 (1/10e de molécule) de façon que la température ne dépasse pas 50° (il y a addition de Michael suivie de déshydratation cyclisante). Après abandon de 1 h, neutralisation par l'acide acétique, reprise à l'eau et extraction à l'éther, on isole, par rectification (Rdt 30 à 35 %), la *diméthyl*-4.4 *cyclohexène*-2 *one*-1 $\acute{E}_{15}$ 72°; $n_D^{21,5}$ 1,4690 (2.4-DNPH F 143-144°; la littérature [4] donne F 142°); λ_{max}^{EtOH} 226 mμ (12 000) et 318 mμ (30); ν (C=O) 1680 cm⁻¹; ν (C=C) 1625 cm⁻¹.

La dibenzylation de (V) selon la méthode habituelle [*voir* par exemple [5]], suivie d'une rectification permet d'isoler la *diméthyl*-4.4 *dibenzyl*-6.6 *cyclohexène*-2 *one*-1 (VI) $\acute{E}_1$ vers 180° qui, cristallisée dans l'alcool, fond à 96-97° (Rdt 20 % en produit pur). $C_{22}H_{24}O$, calculé %, C 86,84; H 7,89; trouvé %, C 86,86; H 7,78; ν (C=O) 1670 cm⁻¹; ν (C=C) 1635 cm⁻¹; de spectre ultraviolet quelque peu anormal [*voir* [6] et [7]].

Par hydrogénation en présence de nickel Raney, elle donne bien la *diméthyl*-4.4 *dibenzyl*-2.2 *cyclohexanone* : F 70; ν (C=O) 1 710 cm^{-1}; λ_{max}^{EtOH} 294 mμ (122). $C_{22}H_{26}O$, calculé %, C 86,27; H 8,49; trouvé %, C 86,08; H 8,22, dont la synthèse univoque a été faite par dibenzylation de la diméthyl-4.4 cyclohexanone; les points de fusion sont les mêmes et les spectres IR superposables.



R = benzyle.

On voit que l'alcoylation de la cyclohexénone (II), n'ayant plus d'hydrogène en α et non substituée en β, se fait en α′ (et non pas en α ou en γ) et que l'alcoylation de la cyclohexénone (V) ayant un hydrogène en α, mais non tautomérisable, a lieu également en α′ (et non en α).

On publiera ailleurs en détail nos résultats dans le domaine de l'orientation particulière dans l'alcoylation des cyclohexénones et son interprétation.

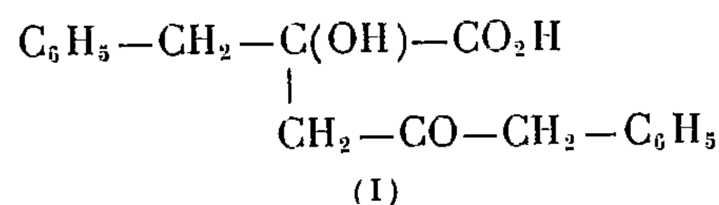
(1) J. M. Conia et A. Le Craz, *Bull. Soc. Chim.*, 1960 (sous presse).
(2) J. M. Conia et A. Le Craz, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 781.
(3) J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1045.
(4) E. D. Bergmann et R. Carett, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1507.
(5) J. M. Conia et C. Nevot, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 493.
(6) J. M. Conia C. Nevot et P. Gosselin, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1511.
(7) J. M. Conia et A. le Craz, Travaux à paraître.

(*Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis de la benzylméthylcétone en milieu alcalin et en milieu acide.* Note de M. **Paul Cordier** et Mme **Simone Jung**, présentée par M. Marcel Delépine.

En milieu alcalin l'acide phénylpyruvique se condense avec la benzylméthylcétone pour donner un acide α-alcool γ-cétonique alors qu'en milieu acide il se forme un acide γ-alcool α-cétonique cyclisable en α-cétolactone.

1. L'un de nous a établi que l'acide phénylpyruvique se condense équimoléculairement avec la benzylméthylcétone [1] en milieu alcalin hydroalcoolique pour donner un acide α-alcool γ-cétonique F 128° dont les propriétés s'accordent avec la formule (I) d'un acide α-hydroxy γ-céto α-benzyl δ-phénylvalérianique

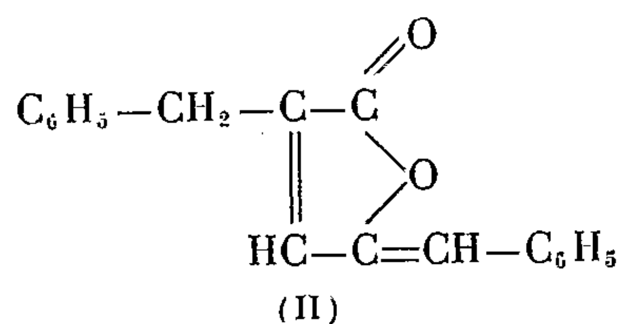


(I)

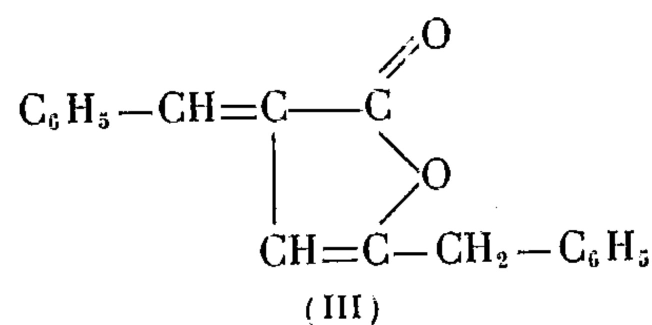
Comme cela a été observé pour l'acétone [2] et l'acétophénone [3], la benzylméthylcétone se condense avec l'acide α-cétonique par activation d'un hydrogène du groupement méthyle qui se fixe sur le carbonyle de l'acide par cétolisation; cette réaction est réversible, l'acide (I) est rapidement décomposé en milieu alcalin à chaud avec régénération de la cétone et de l'acide α-cétonique.

Nous avons repris l'étude de ce composé afin d'examiner ses propriétés, en particulier les conditions déjà entrevues de déshydratation avec formation d'acide éthylénique ou de lactone éthylénique.

Nous avons précisé que l'acide (I) donne sous l'influence de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à l'ébullition une lactone éthylénique F 102° qui répond bien à la structure (II) [4] et non à la structure (III) comme nous l'avions tout d'abord indiqué [1]



(II)

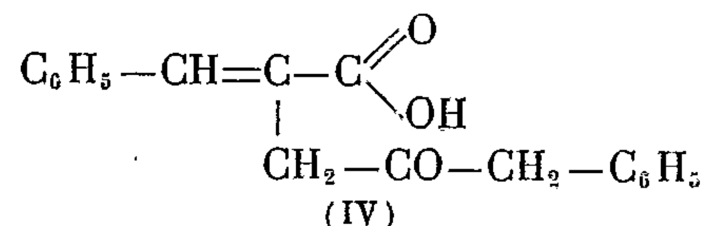


(III)

En effet, l'oxydation permanganique en milieu alcoolique ou mieux acétonique donne naissance à de l'aldéhyde benzoïque et à de l'acide phénylpyruvique très facilement décelable par l'intense coloration verte qu'il donne avec le chlorure ferrique; cette réaction n'est compatible qu'avec la structure lactonique (II).

L'hydrolyse de la lactone par la potasse alcoolique à chaud conduit à

un acide γ-cétonique éthylénique F 130° de constitution (IV)



L'oxydation permanganique en milieu bicarbonaté donne de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide phénacétylpyruvique



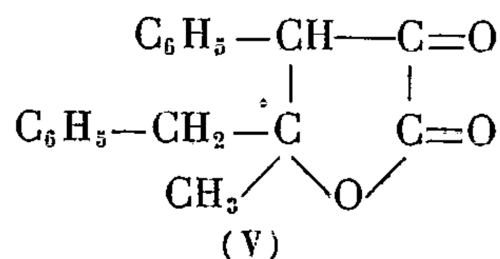
coloré en rouge par le chlorure ferrique.

2. Nous nous sommes inspirés des recherches réalisées par P. Goustille ([5]) au cours de l'étude du comportement de l'acide phénylpyruvique avec la cyclohexanone. Nous avons examiné les possibilités de condensation du même acide α-cétonique avec la benzylméthylcétone en milieu acide.

Nous avons mis en présence des quantités équimoléculaires d'acide phénylpyruvique et de cétone en milieu acétique additionné d'acide chlorhydrique à la température d'ébullition du solvant, le contact étant prolongé 7 h. Après distillation de l'acide acétique sous vide, le résidu est dissous dans l'éther; la solution, lavée à l'eau, est épuisée successivement par une solution de bicarbonate de potassium au 1/10e et par une solution de soude à 5 %. Les deux solutions sont acidifiées par l'acide chlorhydrique dilué, la première abandonne une grande partie de l'acide phénylpyruvique qui n'a pas réagi, la deuxième laisse déposer un produit légèrement coloré, tout d'abord résineux et se solidifiant au bout de quelque temps; isolé, lavé, séché, ce composé fond lentement à partir de 120°, il donne en solution alcoolique une coloration verte avec le chlorure ferrique; insoluble dans la solution de bicarbonate de potassium, il se dissout rapidement dans la soude diluée et reprécipite par acidification, la solution sodique précipite par addition d'alcali concentré.

Après de nombreux essais nous avons réalisé sur le produit brut obtenu une séparation en deux corps définis. Le mélange dissous dans le benzène à chaud est additionné d'éther de pétrole qui précipite un composé amorphe ne donnant plus qu'une faible coloration en milieu alcoolique avec le chlorure ferrique. Par dissolution dans l'alcool éthylique à 95° et précipitation par l'eau on obtient des cristaux losangiques F 132°, ce produit ne donne plus de coloration avec le chlorure ferrique, il est soluble dans la soude diluée, cette solution précipite par addition de soude concentrée; chauffé en milieu alcalin il y a apparition d'une coloration jaune, il n'y a pas de dégradation en cétone et acide phénylpyruvique. Ce corps présente donc certaines propriétés des α-cétolactones.

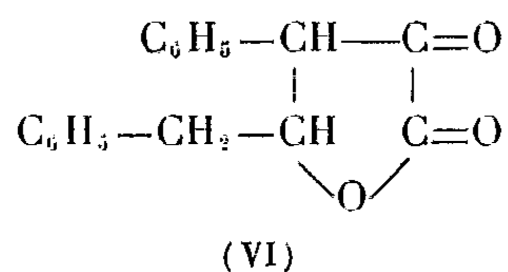
La détermination du poids moléculaire en milieu alcoolique par acidimétrie en présence de phénolphtaléine est impossible, par contre en utilisant la thymolphtaléine nous avons obtenu des nombres voisins de 280, P. M. de l'α-céto β-phényl γ-benzyl γ-méthyl butyrolactone (V)



Analyse pour $C_{18}H_{16}O_3$, calculé %, C 77,14; H 5,71; trouvé %, C 76,58, 76,50; H 5,68, 5,76.

Il résulte donc que dans les conditions opératoires la condensation a eu lieu par activation d'un hydrogène du groupement —CH_2— de l'acide α-cétonique qui, se fixant sur le carbonyle de la cétone, a donné naissance à un acide γ-alcool α-cétonique déshydraté en α-cétolactone, réaction analogue à celle observée par P. Goustille (5) dans le cas de la condensation du même acide avec la cyclohexanone en milieu acétochlorhydrique.

Le mélange benzène + éther de pétrole après séparation du précipité, additionné d'éther de pétrole donne une nouvelle quantité de produit qui a été purifié par cristallisations dans l'alcool dilué, on obtient d'abord un mélange cristallin dont l'examen microscopique révèle une association de cristaux en losanges et d'autres en aiguilles prismatiques; de nouvelles cristallisations permettent d'isoler des cristaux homogènes en aiguilles arborescentes F 172°, ce composé (VI) est l'α-céto β-phényl γ-benzyl-butyrolactone bien connue résultant de la condensation de deux molécules d'acide phénylpyruvique suivie de décarboxylation



(VI)

Il donne une forte coloration verte en solution alcoolique avec le chlorure ferrique, il est décomposé à chaud en milieu alcalin avec formation d'acide phénylpyruvique et d'aldéhyde phénylacétique; nous avons contrôlé sa structure par titrage acidimétrique en présence de phénolphtaléine, le poids moléculaire correspond au chiffre théorique 266.

Analyse pour $C_{17}H_{14}O_3$, calculé %, C 76,69; H 5,26; trouvé %, C 76,30, 76,52; H 5,38, 5,27.

Nous avons, d'autre part, comparé ce produit avec un échantillon authentique.

(1) P. CORDIER, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 330.
(2) P. CORDIER, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 918.
(3) P. CORDIER, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1410.
(4) P. CORDIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 324.
(5) P. GOUSTILLE et P. CORDIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2150; P. GOUSTILLE, *Thèse Doct. Pharmacie*, Strasbourg, 1958.

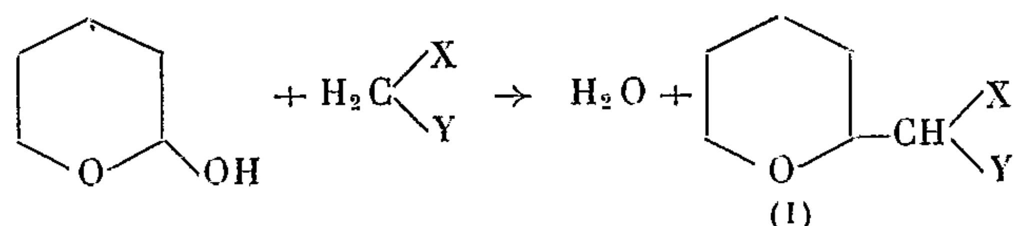
(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.*)

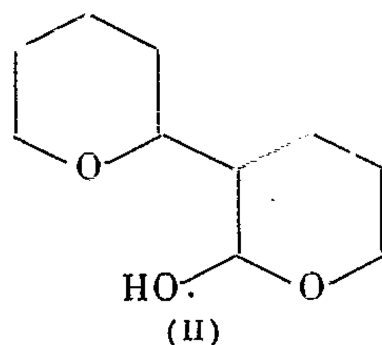
CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'hydroxy-2 tétrahydropyranne avec des composés à groupement méthylène actif.* Note de MM. **Jean Colonge, Jacques Dreux** et **Michel Coblentz**, présentée par M. Marcel Delépine.

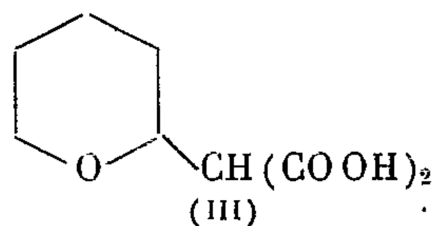
En milieu basique, l'hydroxy-2 tétrahydropyranne se condense avec les composés à groupement méthylène actif, par élimination d'eau et avec substitution d'un groupe α-tétrahydropyrannyle à l'un des atomes d'hydrogène du groupement méthylène.

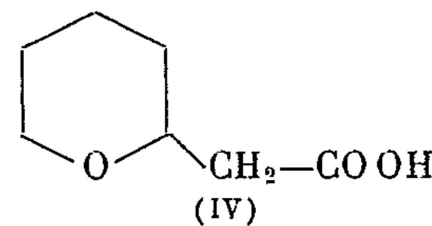
A la suite d'une étude effectuée par l'un de nous [1] sur la condensation des méthylcétones aliphatiques et du nitrométhane avec l'hydroxy-2 tétrahydropyranne ou époxy-1.5 pentanol-1, nous avons fait réagir sur ce dernier des molécules possédant un groupement méthylène activé par des fonctions présentant un effet mésomère négatif plus ou moins marqué; on obtient ainsi des composés du type (I) :

	X.	Y.
(I*a*).................	$CO-CH_3$	C_6H_5
(I*b*).................	$CO-C_6H_5$	C_6H_5
(I*c*).................	CN	C_6H_5
(I*d*).................	$CO-CH_3$	$CO-CH_3$
(I*e*).................	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$
(I*f*).................	$CO-CH_3$	$COOC_2H_5$
(I*g*).................	CN	$COOC_2H_5$









Nous avons ainsi engagé avec l'époxy-1.5 pentanol-1 :

1° des molécules dont le groupement méthylène est activé par l'effet inducteur négatif du groupement phényle ($Y = C_6H_5$) et par un groupement à effet mésomère négatif comme chez la méthylbenzylcétone ($X=CO-CH_3$), la phénylbenzylcétone ($X=CO-C_6H_5$) et le cyanure de benzyle ($X = CN$);

2° des molécules dont le groupement méthylène est activé par deux groupements à effet mésomère négatif comme l'acétylacétone ($X=Y=CO-CH_3$), le malonate d'éthyle ($X=Y=COOC_2H_5$), l'acétylacétate d'éthyle ($X=CO-CH_3$, $Y=COOC_2H_5$) et le cyanacétate d'éthyle ($X=CN$, $Y=COOC_2H_5$).

Au cours de la condensation, on utilise en général 0,25 mole d'époxy-1.5 pentanol-1 pour 1 mole de composé à groupement méthylène actif, sauf dans le cas du cyanacétate d'éthyle où le rapport des quantités de réactifs est égal à l'unité. Avec les composés ne possédant pas de fonction ester, la soude est utilisée comme catalyseur et la réaction est faite à froid, en milieu hydroalcoolique, afin de diminuer la formation d'hydroxy-2 (α-tétrahydropyrannyl)-3 tétrahydropyranne (II) provenant de la condensation de l'époxy-1.5 pentanol-1 sur lui-même; pour les réactifs saponifiables, on emploie comme catalyseur le triéthylamine en milieu hydroalcoolique ou la pipéridine en milieu anhydre; ces derniers catalyseurs évitent la formation de (II), mais ne sont efficaces que dans les cas où interviennent des molécules à groupement méthylène très activé.

Les résultats sont les suivants :

Phényl-6 *époxy*-1.5 *octanone*-7 (I *a*), $C_{14}H_{18}O_2$. — A partir de la méthylbenzylcétone; Rdt 42 %; liquide, E_1 125-126°; d_4^{25} 1,054; n_D^{25} 1,5185; *dinitrophénylhydrazone*, F 118° (alcool).

Diphényl-6.7 *époxy*-1.5 *heptanone*-7 (I*b*), $C_{19}H_{20}O_2$. — A partir de la phénylbenzylcétone; Rdt 10 %; solide, F 130°; *dinitrophénylhydrazone*, F 165° (alcool-acétate d'éthyle).

Phényl-6 *époxy*-1.5 *heptane nitrile* (Ic), $C_{13}H_{15}ON$. — A partir du cyanure de benzyle; Rdt 48 %; liquide, $É_1$ 164-165°; d_4^{25} 1,052; n_D^{25} 1,553.

Acétyl-6 *époxy*-1.5 *octanone*-7 (I*d*), $C_{10}H_{16}O_3$. — A partir de l'acétylacétone; Rdt 31 %; liquide, $É_{19}$ 130°; d_4^{25} 1,043; n_D^{25} 1,4620; *dioxime* F 164° (alcool dilué).

Carbéthoxy-6 *époxy*-1.5 *heptanoate d'éthyle* (I*e*), $C_{12}H_{20}O_5$. — A partir du malonate d'éthyle; Rdt 48 %; liquide, $É_1$ 110°; d_4^{25} 1,074; n_D^{25} 1,4453.

Acétyl-6 *époxy*-1.5 *heptanoate d'éthyle* (I*f*), $C_{11}H_{18}O_4$. — A partir de l'acétylacétate d'éthyle; Rdt 70 %; liquide, $É_1$ 96-97°; d_4^{25} 1,062; n_4^{25} 1,4512; composé déjà signalé ([2]).

Cyano-6 *époxy*-1.5 *heptanoate d'éthyle* (I*g*), $C_{10}H_{15}O_3N$. — A partir du cyanacétate d'éthyle; Rdt 62 %; liquide, $É_1$ 120°; d_4^{25} 1,081; n_D^{25} 1,4563.

La structure des produits de condensation a été vérifiée dans le cas de (I*e*), en traitant le bromo-2 tétrahydropyranne, préparé selon R. Paul ([3]), par le malonate d'éthyle sodé; en outre, par saponification de (I*e*), on obtient le diacide correspondant (III) ou *carboxy*-6 *époxy*-1.5 *heptanoïque* (solide, F 152°) qui, par chauffage, se décarboxyle et donne le monoacide (IV) ou *époxy*-1.5 *heptanoïque* (solide, F 55°), en accord avec la littérature ([4]).

L'acide (IV) est obtenu également par action de la potasse 4 N sur (I*f*).

([1]) J. Colonge et P. Corbet, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 974; 247, 1958, p. 2144; *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 283 et 287.
([2]) R. Anliker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 220.
([3]) R. Paul, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 375.
([4]) R. P. Zelinski et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1504.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi du γ-dihydropyranne et du furanne comme solvants dans la préparation des organomagnésiens.* Note de Mme **Léone Groizeleau-Miginiac**, présentée par M. Paul Pascal.

En vue de préparer des alcools par condensation magnésienne, on est souvent gêné par la concurrence d'une réaction de Wurtz, surtout dans le cas d'halogènes très mobiles. La substitution à l'éther de γ-dihydropyranne atténue cet inconvénient, l'emploi du furanne semble le supprimer complètement.

L'utilisation de solvants plus « basiques » que l'éther pour la préparation des organomagnésiens a déjà été étudiée : M. Normant a montré qu'on pouvait préparer les magnésiens vinyliques dans le tétrahydrofuranne, avec de très bons rendements ([1]), et nous avons montré que ce solvant facilitait la réaction de Wurtz, concurrente ou consécutive, dans le cas des bromures α-éthyléniques et α-acétyléniques ([2]). Nous avons ensuite envisagé le problème inverse, c'est-à-dire la recherche de solvants dans lesquels la réaction de Wurtz se fait plus difficilement que dans l'éther.

Nous avons étudié l'emploi du γ-dihydropyranne, puis celui du furanne.

γ-dihydropyranne. — Les dérivés organomagnésiens des bromures saturés, α-éthyléniques, α-acétyléniques et des chlorures tertiaires se forment avec de très bons rendements, au sein du γ-dihydropyranne.

Nous avons étudié comparativement la formation du bromure d'allylmagnésium, dans le γ-dihydropyranne et dans l'éther, les dosages de magnésiens étant effectués selon la méthode de Gilman. En opérant dans les mêmes conditions (dilution, température), le rendement en bromure d'allylmagnésium est de 70 % dans l'éther et de 84 % dans le γ-dihydropyranne et cette différence entre les rendements s'accroît lorsqu'on opère en solution plus concentrée : en effet, le magnésien étant très peu soluble dans le γ-dihydropyranne, l'influence de la dilution est très faible, mais il n'en est pas de même dans l'éther, car le magnésien est assez soluble dans ce solvant.

Nous avons obtenu quelques alcools β-éthyléniques avec des rendements variant de 52 à 65 %.

D'autre part, nous avons constaté l'action ultérieure du bromure d'allyle sur son propre magnésien préparé dans le γ-dihydropyranne.

Pour le chlorure de tertiobutyl-magnésium, dans les mêmes conditions opératoires, les rendements sont de 50 % dans l'éther et de 70 % dans le γ-dihydropyranne, et ce dernier rendement reste bon, lorsqu'on opère en solution plus concentrée. Nous avons préparé le propyl-tertiobutylcarbinol avec un rendement de 60 %.

Dans le cas du bromure de propargyle, nous avons observé, en opérant à une température supérieure à 10° C, la transposition du bromure de

propargyl-magnésium en magnésien du propyne $CH_3—C\equiv C—MgBr$, transposition signalée par Gaudemar (3), lors de la préparation du bromure de propargyl-magnésium dans l'éther, à température supérieure à 20° C. A température inférieure à 10° C, il se forme uniquement du bromure de propargyl-magnésium, avec de bons rendements.

Nous avons obtenu des alcools α-acétyléniques et β-acétyléniques, avec des rendements de 45 à 65 %.

Avec les bromures saturés, les résultats obtenus sont comparables à ceux décrits ci-dessus. Nous avons aussi étudié l'éventuelle rupture du cycle du γ-dihydropyranne par l'organomagnésien (4). Après avoir chauffé le bromure d'éthyl-magnésium dans le γ-dihydropyranne, à l'ébullition du solvant, pendant 15 h, nous n'avons isolé qu'une très faible quantité de produits correspondant à cette réaction.

Enfin, signalons que le γ-dihydropyranne déplace l'éther de son solvat avec le magnésien, mais cette action semble lente et difficile.

Furanne. — Les dérivés organomagnésiens des bromures saturés, α-éthyléniques et α-acétyléniques se forment avec d'excellents rendements dans le furanne.

Dans le cas du bromure d'allyl-magnésium, nous avons préparé un alcool β-éthylénique avec un rendement de 78 %.

Nous n'avons décelé aucune trace de formation de carbure de duplication (biallyle), ni lors de la formation du magnésien, ni par action ultérieure du bromure d'allyle sur son propre magnésien.

Le magnésien formé est pratiquement insoluble dans le solvant et, le précipité enrobant le magnésium, l'attaque du métal est lente, mais complète.

Nous avons alors pensé à employer le furanne comme solvant dans la réaction de Saytzef : l'alcoolate formé étant soluble, l'attaque du métal est rapide et le rendement en alcool est de 80 %.

Dans le cas du bromure de propargyl-magnésium, nous n'avons pas observé de transposition à température inférieure à 20° C et l'alcool β-acétylénique est obtenu avec un bon rendement.

Lorsqu'on veut favoriser la formation d'organomagnésiens et la production d'alcools par condensation avec les dérivés carbonylés, la substitution du γ-dihydropyranne à l'éther apporte une nette amélioration, mais la véritable solution est l'emploi du furanne, lequel supprime complètement la réaction de Wurtz compétitive ou consécutive, évite les isomérisations éventuelles et semble même favoriser nettement la synthèse des alcools.

(1) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.
(2) L. GROIZELEAU-MIGINIAC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1190.
(3) M. GAUDEMAR, *Thèse*, 1956.
(4) RAMSDEN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4538.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge cambro-ordovicien de la Série d'Akjoujt (Mauritanie)*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bassot** et **Jacques Delpy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un levé de détail de la *Série d'Akjoujt*, à proximité du plateau primaire de l'Adrar, montre que certaines de ses formations sont les prolongements et les équivalents latéraux de la série paléozoïque. Considérée jusqu'ici comme précambrienne, elle doit donc, comme cette dernière, être rapportée au Cambro-Ordovicien.

Dans la région d'Iriji (13° 40′ Ouest, 19° 50′ Nord), la falaise paléozoïque de l'Adrar est prolongée vers l'Ouest par des bancs de calcaires bleus et chamois appartenant à la formation de sa base, plissotés et formant de petites structures fermées, où sont parfois impliqués des bancs de grès schisteux et de pélites des horizons voisins.

Ces calcaires s'étendent très loin en plaine et recouvrent en discordance souvent observable, les gneiss de la série précambrienne de l'Amsaga [1]. Surmontés de jaspes, puis de grès et de pélites, ils se poursuivent jusqu'à se trouver en contact avec les premiers affleurements indubitables de la série métamorphique d'Akjoujt [1], à proximité d'Afogjan (14° Ouest, 19° 50′ Nord).

Une coupe de la corne nord-est de ce piton montre que la Série d'Akjoujt y comprend localement, du haut en bas :

Quartzite ferrugineux	30 m
Schistes phylliteux ou micacés, gris et rougeâtres	30
Schistes et phtanites gris avec enclaves de roches vertes et petits lits calcaires	15
Roches vertes schisteuses	20
Sable et éboulis, d'où émergent quelques minces bancs calcaires	20
Schistes pélitiques rouges peu ou pas métamorphiques, affleurements sporadiques sur	10
10 m plus bas, au pied du piton, on retrouve les calcaires plissotés suivis depuis Iriji	

Sans qu'un véritable métamorphisme ait pu être mis encore en évidence dans ces calcaires, ils montrent cependant des modifications assez sensibles d'Est en Ouest, silicification et surtout recristallisation, étirement et même schistosité, pour que les premiers observateurs, dans la région d'Afogjan, les aient classés dans les cipolins de la Série d'Akjoujt.

Un levé de détail a permis de préciser les relations de ces calcaires par rapport à la Série d'Akjoujt, par l'observation des faits suivants :

1° Ces calcaires se trouvent toujours entre la Série d'Akjoujt et celle de l'Amsaga, et en jalonnent exactement la limite, bien que celle-ci soit sinueuse du fait de plis secondaires.

2° Leur discordance sur les gneiss de l'Amsaga, qui sont toujours à l'amont-pendage, est souvent marquée par une petite cuesta, alors que de

l'autre côté, les calcaires se terminent en pente douce vers la Série d'Akjoujt, dont les schistes affleurent en aval-pendage.

3° Si les plissotements, caractéristiques en général des calcaires, montrent souvent des pendages aberrants, la structure générale de la formation, avec des anticlinaux nord-sud, est conforme à celle de la Série d'Akjoujt dans la région.

4° Les calcaires peuvent se trouver au contact de n'importe quelle formation de la Série de l'Amsaga; par contre, on ne les voit à proximité que de formations de la base de la Série d'Akjoujt. De plus on n'a jamais trouvé de témoins détachés de calcaires sur la Série d'Akjoujt, alors qu'on en voit en plaquages discordants sur la Série de l'Amsaga.

5° Les schistes de la Série d'Akjoujt, à proximité des calcaires, prennent un faciès plus carbonaté et même montrent de nombreux bancs de calcaires bien individualisés.

6° Enfin une tranchée pratiquée au contact des schistes d'Akjoujt typiques, en aval-pendage d'un affleurement de calcaires cambriens, a retrouvé, à 1 m de profondeur environ, ces calcaires passant en concordance sous les schistes métamorphiques.

On peut ainsi résumer les faits mis en évidence :

1° La Série d'Akjoujt admet localement à sa base un terme supplémentaire : une formation calcaire.

2° Cette formation elle-même, que nous avons suivie sans interruption depuis Afogjan jusqu'à la falaise primaire d'Iriji, constitue aussi, localement, la base de la Série paléozoïque. La succession relevée dans cette falaise permet une corrélation avec la série stratigraphique de l'Adrar établie par Th. Monod ([2]), corrélation rappelée dans le tableau ci-dessous qui donne les équivalences entre la Série d'Akjoujt dans la région d'Afogjan et la série primaire d'Iriji :

Afogjan.	*Iriji.*	*Série de l'Adrar* ([2]).
Quartzites ferrugineux	Grès	Ordovicien ? O 1
Schistes variés, avec calcaires et roches vertes	Pélites, grès, schistes, rares bancs calcaires	Complexe de base : C 17-19
Calcaires appartenant aux deux successions............		C 16

La formation C 16 est généralement attribuée au Cambrien, pour la Série du Tagant ([3]) et parfois même à l'Ordovicien ([4]). En conséquence, on peut proposer pour la Série d'Akjoujt, au moins *pro parte*, un âge cambro-ordovicien. La tectonique ayant affecté cette série est la même que celle qui a plissé le Tagant; elle est donc post-dévonienne ([5]).

La Série d'Akjoujt, d'âge paléozoïque, se distingue de la série normale primaire par la présence de roches vertes, ainsi que par un léger métamorphisme.

On peut expliquer ces différences par le caractère géosynclinal des conditions de dépôt, avec émission de roches basiques, commandant une tectonique particulière.

A la suite d'observations faites plus au Sud, on avait déjà proposé cette interprétation pour la Série de Bakel-Akjoujt (6). La présente étude confirme ces hypothèses.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) A. Blanchot, *Le Précambrien de Mauritanie occidentale* (*Thèse*), Université de Nancy, 1953; *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, Dakar, n° 17, 1955.

(2) Th. Monod, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, Dakar, n° 15, 1952.

(3) J. Delpy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 123-127.

(4) H. Briotet et M. Zimmermann, *Arch. Inéd. Société Africaine des Pétroles*, Dakar, 1958.

(5) J. Delpy, *Mouvements calédoniens ou mouvements hercyniens en Mauritanie*, Note au Congrès géologique international de Copenhague (sous presse).

(6) J. Delpy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3038.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

GÉOTHERMIE. — *Perturbation du flux de chaleur dans la croûte terrestre due au relief.* Note de M. **Georges Jobert**, présentée par M. Charles Maurain.

On détermine le plus souvent le flux de chaleur provenant de l'intérieur du Globe en mesurant le gradient vertical de température entre deux points de la croûte et la conductibilité des roches entre ces deux points. Entre autres corrections nécessaires on doit tenir compte de l'influence du relief qui perturbe la répartition des isogéothermes et du gradient. De nombreuses méthodes ont été proposées pour effectuer cette correction ([1]). La méthode générale que nous proposons semble nouvelle.

Nous supposerons la croûte homogène, non radioactive, limitée par une surface cylindrique sur laquelle la température T est connue. L'axe Ox est pris sur l'asymptote horizontale de la courbe section droite, l'axe Oy vertical orienté vers le haut.

Soit $z = \wp(\zeta) = x + iy$, $(\zeta = \xi + i\eta)$, la transformation conforme faisant passer du demi-plan $\eta \leqq 0$ au domaine occupé par la croûte. Nous supposerons que $\wp(\zeta)\,\zeta^{-1}$ tend vers 1 quand $|\zeta|$ tend vers l'infini. Si la température tend vers zéro à l'infini on peut prendre

$$T(z) = T_0(\xi, \eta) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta\, T(s, 0)\, ds}{(s-\xi)^2 + \eta^2}.$$

Si le flux de chaleur tend vers une limite constante φ pour $y = -\infty$, on pourra prendre $T_0 + \varphi\eta k^{-1}$. (La conductibilité k est supposée constante.)

En particulier si la température superficielle est nulle partout, la solution se réduit au second terme. Le flux de chaleur superficiel est $\varphi\,|\wp|^{-1}$, au lieu de φ en l'absence de relief.

Nous prendrons pour $\wp$ la fonction $\zeta + (a - 1)(\zeta - i)^{-1}$, $(a = \alpha + i\,\alpha_1)$, qui donne au relief la forme d'une cubique circulaire ([2]). Pour un relief peu accentué comportant une chaîne montagneuse bordant une fosse océanique [*fig.* 3 de ([2])] avec un rapport des échelles horizontale et verticale de l'ordre de 20, on peut prendre $a = 1{,}1 - 0{,}1\,i$. Dans ces conditions la plus grande irrégularité du flux due au relief correspond à l'extremum de $|\wp'|$. Si l'océan est limité par l'asymptote Ox, cet extremum est obtenu au voisinage de la côte. Mais l'écart par rapport à φ est seulement de 5 % par excès. On aurait un effet plus important dans le cas de structures plus contrastées. L'intérêt de la méthode réside surtout dans la possibilité d'une dissymétrie du relief.

Mais elle permet aussi de rechercher l'influence d'un changement des conditions postulées pour les diverses parties du relief. Par exemple au lieu de supposer que la température superficielle est constante sur la surface

entière, on peut supposer que T reste nul sous l'océan, mais varie sur le continent, en fonction de l'altitude ou de la distance à la côte par exemple. Nous nous bornerons ici à reprendre le cas traité par Lees ([3]) d'une variation linéaire en fonction de l'altitude, mais dans la partie continentale seulement. Si m représente le coefficient de cette variation on trouve aisément

$$T = A \operatorname{Log}[(s_0^2+1)[(s_0-\xi)^2+\eta^2]^{-1}\} + B(\pi + 2\operatorname{Arctg} s_0) + C[2\operatorname{Argtg}(s_0-\xi)\eta^{-1}-\pi],$$

avec

$$A = m\alpha_1\eta[\xi^2+\eta^2-1-2s_0\xi]D^{-1}, \qquad B = -\eta m\alpha_1[2\xi+s_0(\xi^2+\eta^2-1)]D^{-1},$$
$$D = 2\pi[(\xi^2+\eta^2-1)^2+4\xi^2], \qquad C = m\alpha_1[(\xi-s_0)(\xi^2+1)+\eta^2(\xi+s_0)]D^{-1},$$

s_0 est le paramètre du bord de l'océan : $s_0 = (1-\alpha)\alpha_1^{-1}$.

Le gradient superficiel est proportionnel à $p = (\partial T/\partial\eta)_{\eta=0}$:

$$p = m\alpha_1[(\xi^2-1-2\xi s_0)\operatorname{Log}[(s_0^2+1)(s_0-\xi)^{-2}]$$
$$+2(\xi^2+1)-(2\operatorname{Arctg} s_0+\pi)(2\xi+s_0(\xi^2-1)][2\pi(\xi^2+1)]^{-1}$$

Le gradient a pour point singulier logarithmique le point où change la définition de la température superficielle. Cette singularité disparaîtrait si l'on évitait la discontinuité de $\partial T/\partial\xi$ et n'a donc pas, physiquement, de signification. Dans l'hypothèse de Lees, on a simplement

$$T_1 = m\alpha_1(B-C) \qquad \text{et} \qquad p_1 = -m\alpha_1[2\xi+s_0(\xi^2-1)](\xi^2+1)^{-2}$$

Il n'est malheureusement pas possible de comparer nos résultats avec les siens, car la cubique qu'il utilise pour représenter le relief n'a pas de point double comme la nôtre. Nous nous bornerons à calculer l'écart entre les résultats des deux hypothèses : au sommet de la chaîne, au fond de la fosse et pour le point $\xi = 0$, pour $a = 1{,}1 - 0{,}1\, i$ ($s_0 = 1$). Les deux premiers points sont obtenus pour $\xi = 1 \pm \sqrt{2}$ et pour eux :

$$p = -m\alpha_1(3\pi \mp 2\sqrt{2})(8\pi\xi)^{-1}, \qquad p_1 = -m\alpha_1(2\xi)^{-1}.$$

L'écart relatif atteint 48 % au fond de la fosse. Pour le troisième point l'écart n'est plus que de 4 %. (Cet écart relatif devient très grand quand on s'éloigne de la côte car p ne décroît que comme $L\,\xi.\xi^{-2}$ alors que p_1 décroît comme ξ^{-2}.)

Le calcul précis de cet effet n'a d'ailleurs de l'intérêt que si le flux de chaleur correspondant est du même ordre de grandeur que le flux mesuré. Prenons pour m la valeur donnée par Birch 4,4°/km, pour la conductibilité 5.10^{-3} C. G. S. On trouve $2{,}2.10^{-8}$ C. G. S. alors que les flux mesurés sont plutôt de l'ordre de 10^{-6} C. G. S.

Seuls les accidents très localisés (correspondant à de grandes valeurs de $\alpha - 1$ ou α_1, ou à des discontinuités du gradient horizontal) peuvent modifier sensiblement la valeur du gradient thermique.

(1) F. Birch, *Bull. Géol. Soc. Amer.*, vol. 61, 1950, p. 567-630.
(2) G. Jobert, *Ann. Géoph.*, 16, 1960, p. 1-55.
(3) C. H. Lees, *Proc. Roy. Soc. London*, A 83, 1910, p. 339-346.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence d'un traitement glucosé sur la structure cytologique du malt.* Note de M. **Bernard Vazart**, présentée par M. Raoul Combes.

Le traitement du malt vert en fin de germination par une solution de glucose ne modifie pas la structure cytologique de l'assise protéique. Il favorise cependant la dissociation des cellules à amidon de la région sommitale de la graine. L'aspect des grains d'aleurone est sous l'étroite dépendance du fixateur utilisé.

Un procédé nouveau de maltage a été mis au point aux Malteries « Le Lion d'Or » à Alost (Belgique); il consiste à faire agir une solution de glucose sur le malt vert en fin de germination. Ce procédé a fait l'objet de rapports scientifiques publiés par de Clerk et Isebaert ([1]). En raison des résultats obtenus par ce traitement, il nous a paru intéressant d'examiner les modifications occasionnées éventuellement dans les réserves de la graine (assise protéique et cellules à amidon).

Des études déjà anciennes ont précisé la structure de la graine des Graminées et un travail a été publié par Guilliermond ([2]) sur l'évolution des grains d'aleurone au cours de la germination de l'orge.

Nous avons disposé de malts verts à divers stades de germination et de malts traités ou non par le glucose et passés en touraille ([3]).

Aucun des fixateurs utilisés ne permet de retrouver dans les grains d'aleurone des images comparables à celles qui sont obtenues en coloration vitale. Les trois fixateurs choisis l'ont donc été en fonction de certaines de leurs qualités : le mélange de Serra se prête bien à la réalisation de colorations histologiques. Par contre, les fixateurs de Zenker et de Benda détériorent moins la structure des grains d'aleurone.

1. *Assise protéique.* — Les grains d'aleurone peuvent être observés *in vivo* sur des coupes minces, immergées préalablement dans une solution de rouge neutre à 1/10 000e. De forme ovalaire ou arrondie, ils mesurent 4 à 5 μ et renferment deux éléments : l'un, volumineux et incolore, correspond au globoïde; l'autre, plus petit, est intensément coloré en rouge. L'un et l'autre se distinguent d'un stroma moins colorable. Ces structures s'altèrent rapidement. Au bout de 1 h environ, l'élément teinté de rouge se déforme en croissant et se dépose, soit au contact du globoïde, soit contre la paroi interne du grain. A ce moment, le noyau de la cellule commence à retenir le rouge neutre.

Après fixation, la structure des grains d'aleurone diffère suivant l'agent utilisé. Avec le mélange de Benda, les cellules de l'assise protéique ne sont pas contractées. Suivant la nature des échantillons, elles sont plus ou moins teintées par l'acide osmique; l'écorce des grains est brunâtre, tandis que leur contenu est jaune-brun. A l'intérieur de chacun d'eux, on n'identifie plus qu'un seul élément; en raison de sa taille, il semble que ce soit

celui qui était précédemment colorable par le rouge neutre. Le globoïde n'est pas retrouvé et peut-être est-il solubilisé lors de la fixation. Des images comparables sont obtenues après usage du liquide de Zenker, bien que, dans ce cas, les cellules, comme les grains d'aleurone, soient sensiblement contractées. En outre, dans quelques préparations, le granule montre alors des déformations analogues à celles qui sont produites par une action prolongée du rouge neutre. Dans chaque alvéole aleurique, il présente une réaction de Hotchkiss positive. Le bleu de bromophénol ne donne de résultats positifs qu'après le liquide de Zenker et il est retenu, par ordre décroissant de colorabilité, par l'écorce du grain, par le granule, enfin par le stroma.

Peu de différences sont notées entre les divers échantillons. Les cellules à aleurone des malts verts se colorent moins intensément par le bleu de bromophénol et ne donnent qu'une faible réaction de Hotchkiss; elles fixent beaucoup moins l'acide osmique que celles des malts passés en touraille. Parmi ces derniers, en effet, et surtout chez les malts traités par le glucose, on trouve certains groupes de cellules complètement noircies qui ne permettent aucune étude détaillée.

Lorsqu'on utilise le mélange de Serra, les cellules à aleurone sont plasmolysées. Cette rétraction se répercute sur chacun des grains qui ne mesure guère plus de 3 ou 4 μ, souvent beaucoup moins. A l'intérieur des plus volumineux, on note la présence du globoïde dont le diamètre est un peu inférieur à celui du grain. Après traitement par le bleu de toluidine, l'écorce, qui est relativement épaisse ou qui est souvent sertie de fins granules, se colore métachromatiquement. Les phénomènes de métachromasie présentent une variabilité assez grande entre graines provenant d'un même lot et même entre les coupes successives d'une même graine. Quoi qu'il en soit, c'est essentiellement dans la région sommitale des graines que se manifestent ces caractéristiques de colorabilité. En outre, la métachromasie est généralement plus intense chez les malts traités par le glucose. Chez ces derniers, on retrouve également, avec une fréquence plus grande, les structures finement granuleuses. Plus souvent aussi, un certain nombre d'entre elles demeurent accolées à la surface interne de la paroi cellulaire. La métachromasie se manifeste pareillement après fixation par l'alcool ou par le formol, mais non après usage des liquides de Zenker ou de Benda.

Les cellules à aleurone fixées au liquide de Serra sont faiblement teintées après la réaction de Hotchkiss. Par contre, elles sont plus colorables par le bleu de bromophénol. Le colorant est retenu par l'écorce ainsi que par le globoïde. Aucune différence marquée n'est constatée entre les malts traités par le glucose et les témoins.

2. *Cellules à amidon.* — Les cellules à amidon sont aisément conservées par les divers fixateurs. Dans la région sommitale des graines où l'organisation cellulaire est encore présente sur une profondeur de 10 à 12 assises environ, on distingue, de l'extérieur vers l'intérieur, le subaleurone rempli

de petits grains d'amidon, puis des cellules allongées dont le grand axe est orienté perpendiculairement à la périphérie de la graine. Ces dernières contiennent de gros grains d'amidon ovalaires dans un cytoplasme dense. Lors de la fixation, celui-ci se rétracte et forme autant de logettes plus volumineuses que les grains eux-mêmes.

Les colorations utilisées montrent peu de différences entre les divers lots. Le cytoplasme est intensément colorable par le bleu de bromophénol, surtout chez les malts passés en touraille. En outre, la réaction de Hotchkiss colore vivement les parois cellulaires et les grains d'amidon des grandes cellules, tandis que, dans le subaleurone, les parois plus fines et les petits grains sont peu teintés. On note, après fixation par le mélange de Benda, quelques différences qui sont dues à une action plus marquée de l'acide osmique chez les malts passés en touraille. Elle se traduit par une coloration jaune du cytoplasme du subaleurone. Cette coloration est plus vive chez les malts traités par le glucose.

D'autres différences concernent l'aspect des assises à amidon de la région sommitale des graines. De façon générale, chez le malt traité par la glucose, les parois cellulaires, moins épaisses et plus uniformément colorables, présentent une rigidité moindre et sont parfois détériorées. De plus, les cellules, dans un état de dissociation plus avancé, sont tassées les unes contre les autres, ce qui contribue à donner à la région sommitale des graines un aspect désordonné.

(1) *Petit journal du Brasseur*, nos 2744 et 2745, 1959, p. 300 et 318.
(2) *Arch. d'Anat. micr.*, 10, 1908, p. 141-226.
(3) Les Malteries Franco-Belges à Paris et Malteries du « Lion d'Or », à Alost, nous ont fourni les échantillons de malts.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Evolution de l'ultrastructure des gamétanges d'* Allomyces macrogynus *au cours de la différenciation des gamètes.* Note (*) de Mme **Francine Prévost-Monnot**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La maturation des gamétanges d'*Allomyces macrogynus* en milieu liquide s'effectue en 1 h 30 mn. Les particules de ribonucléoprotéine disséminées dans le cytoplasme se concentrent autour des noyaux en un *corps paranucléaire*, tandis que les vésicules ergastoplasmiques constituent des membranes doubles autour des gamètes et autour de leurs *corps paranucléaires*. Le nucléole est remanié et certaines mitochondries se chargent de granules analogues aux particules de ribonucléoprotéine du cytoplasme.

Le mycélium haploïde d'*Allomyces macrogynus* (B), cultivé sur milieu solide, différencie des gamétanges mâles et femelles; ceux-ci présentent une structure cénocytique et aucun gamète ne s'y individualise. La moindre trace d'eau en un point de la culture suffit à déclencher la formation des gamètes et la fécondation suivie de l'apparition, en ce point, de la phase diploïde décelable par la couleur brune des sporanges résistants.

Nous avons étudié au microscope électronique, sur des sections ultrafines, les phénomènes de maturation déclenchés dans les gamétanges d'une culture de dix jours par le transfert dans un milieu liquide hypotonique. Le matériel est fixé à l'acide osmique à 2 % tamponné à pH 7,4 et inclus dans du méthacrylate de butyle.

Pendant la première demi-heure, la structure du gamétange est à peine modifiée. Les vésicules ergastoplasmiques se gonflent. Les grains de Palade paraissent être à l'état libre dans le cytoplasme. Les noyaux sont lobés mais le nucléole est encore arrondi, et l'ensemble des noyaux du cénocyte est réparti à la périphérie du gamétange dont le centre constitue une zone claire aux électrons. Les granulations lipidiques sont étroitement accolées à la membrane nucléaire et les mitochondries sont groupées autour de cette couronne (*fig.* 1). Blondel et Turian [1] nomment ce stade « lipid-crown ».

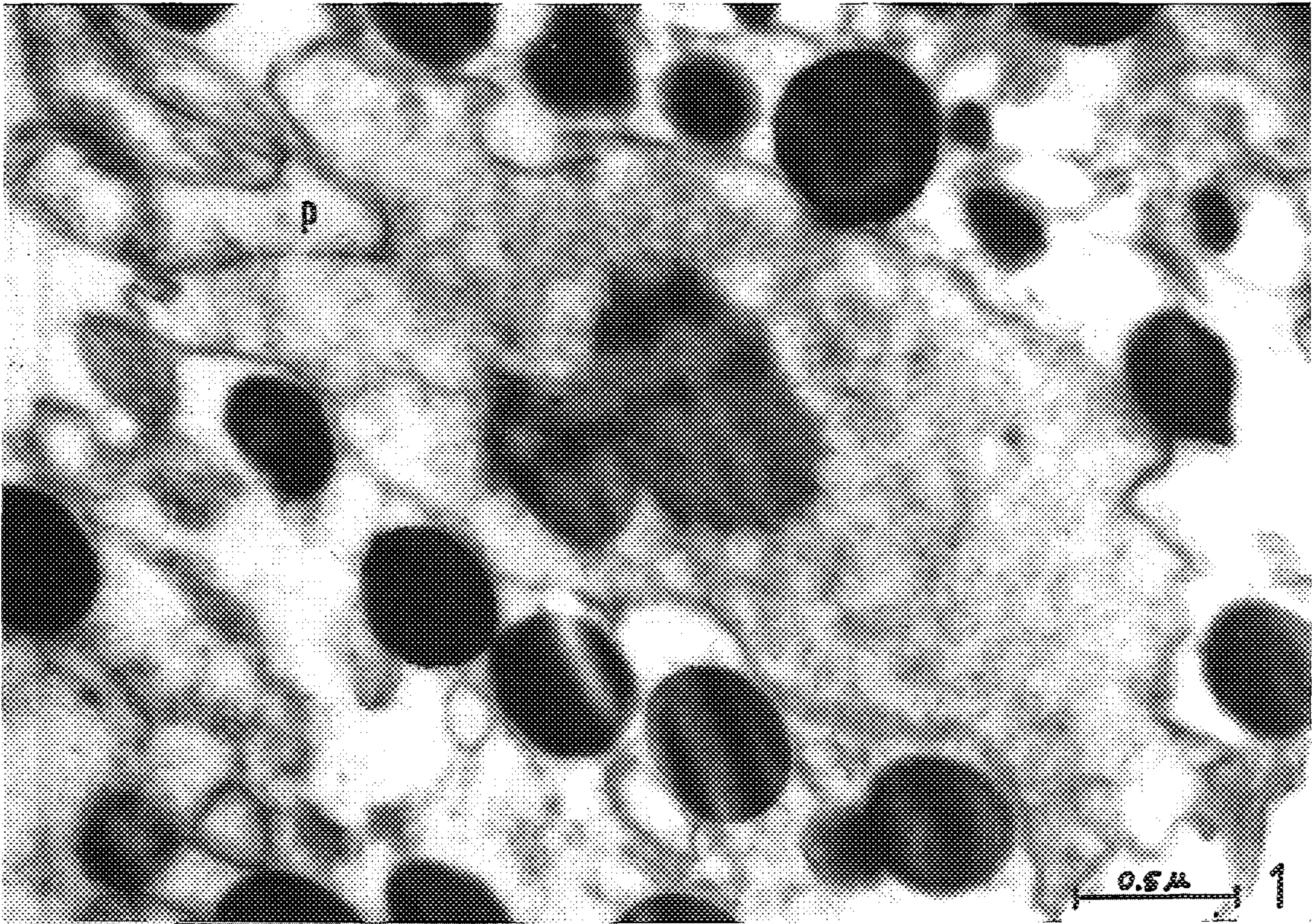
Puis les granulations lipidiques commencent à s'éloigner du noyau, auquel les mitochondries viennent s'accoler. Le nucléole se lobe et prend des contours diffus; de plus, il semble émettre, à sa périphérie, des nodules de structure granuleuse plus grossière que sa propre substance et plus voisine de la structure des particules de ribonucléoprotéine du cytoplasme (*fig.* 2). Les traînées de ces grains viennent en contact avec la membrane nucléaire.

Explication des figures.

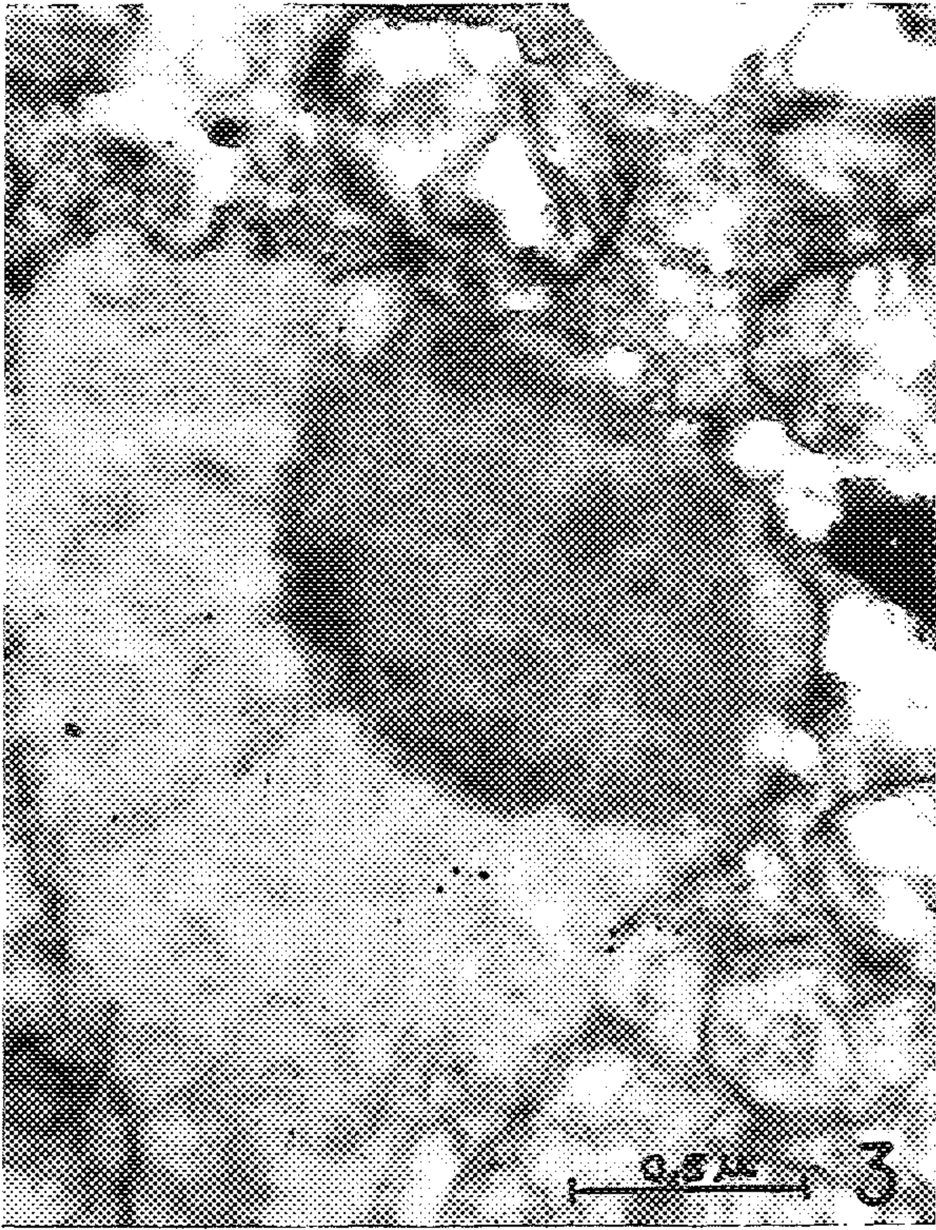
Fig. 1. — Vue d'ensemble d'un noyau du gamétange au début de la maturation : contour lobé; pores (p) dans la membrane nucléaire; nucléole arrondi; granulations lipidiques en couronne autour du noyau (G × 37 800).

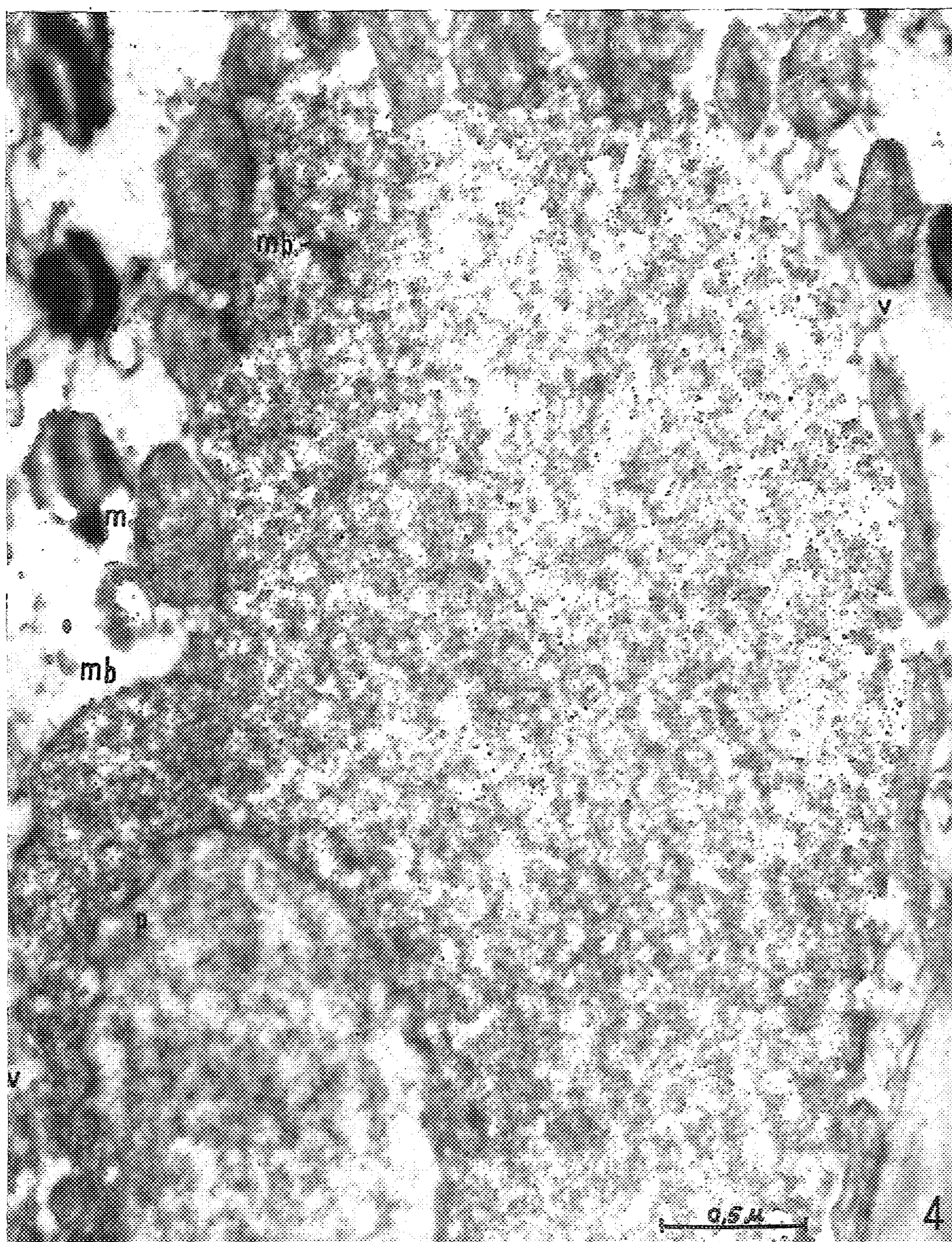
Fig. 2. — Portion d'un noyau du gamétange au moment où le nucléole émet des nodules granuleux; on voit une mitochondrie accolée au noyau (G × 37 800).

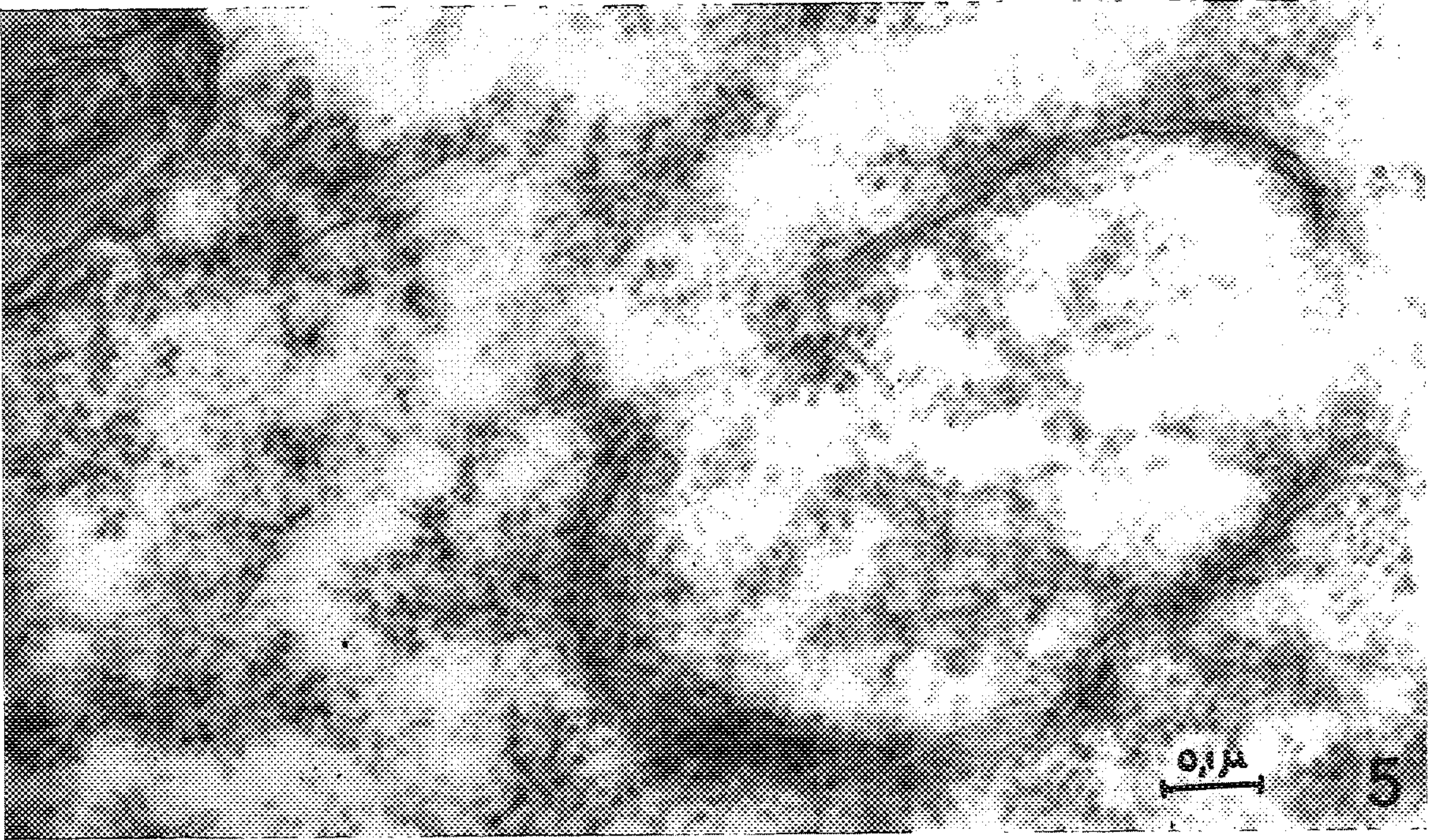
Fig. 3. — Détail d'un noyau du gamétange montrant le nucléole arrondi au moment où les grains de Palade et les mitochondries commencent à s'agglomérer autour du noyau (G × 37 800).

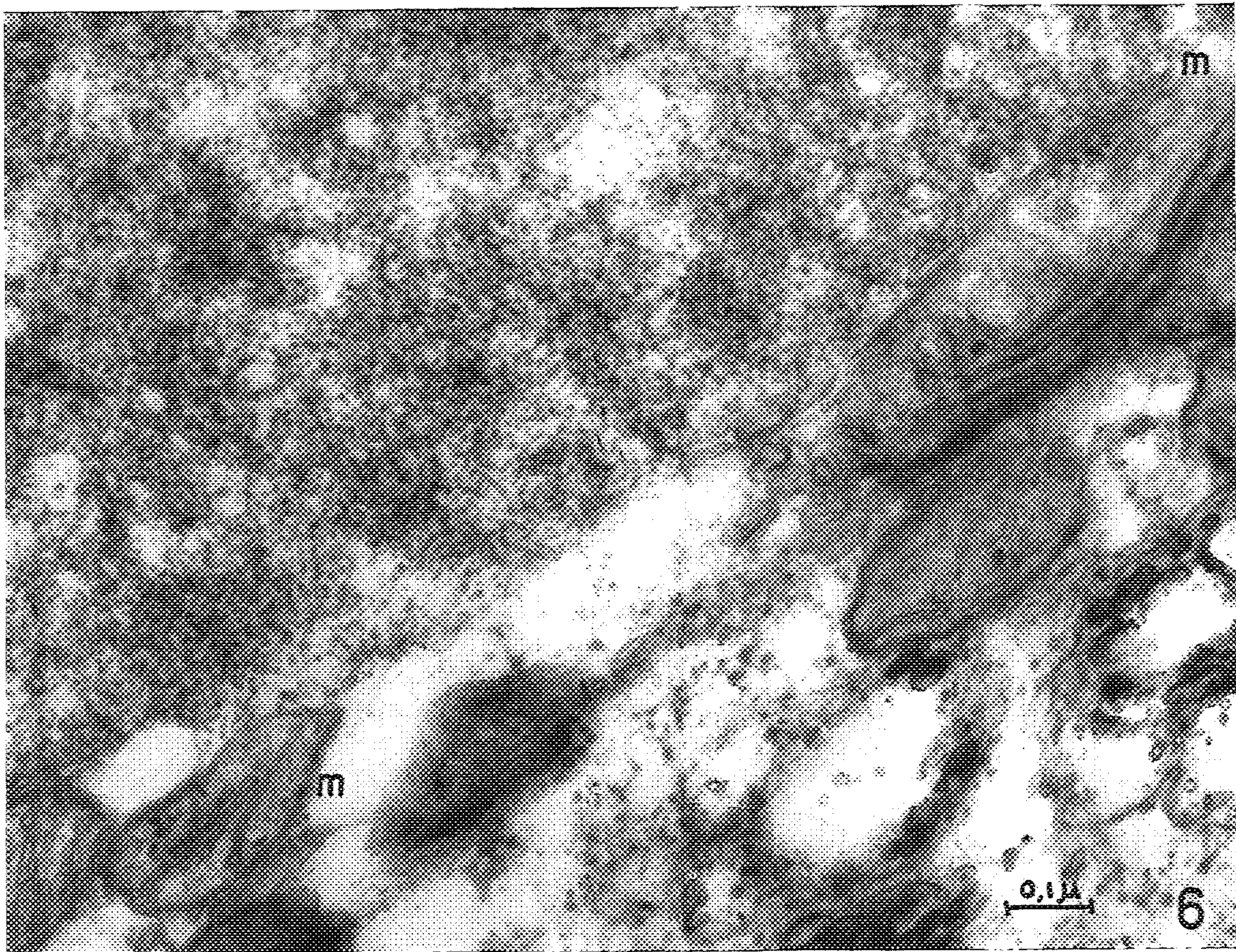

p
0,5 µ
1


0,5 µ
2


0,5 µ
3


mb
v
m
mb
n
v
0,5 μ
4


0,1μ
5


m
m
0,1μ
6

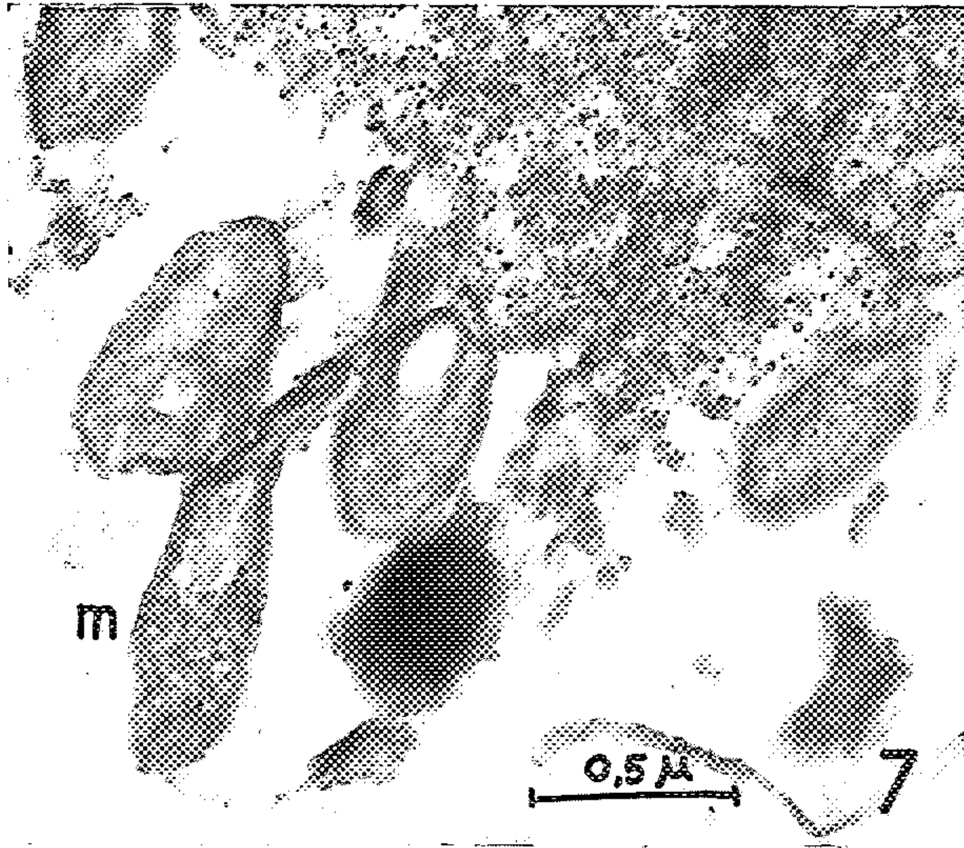
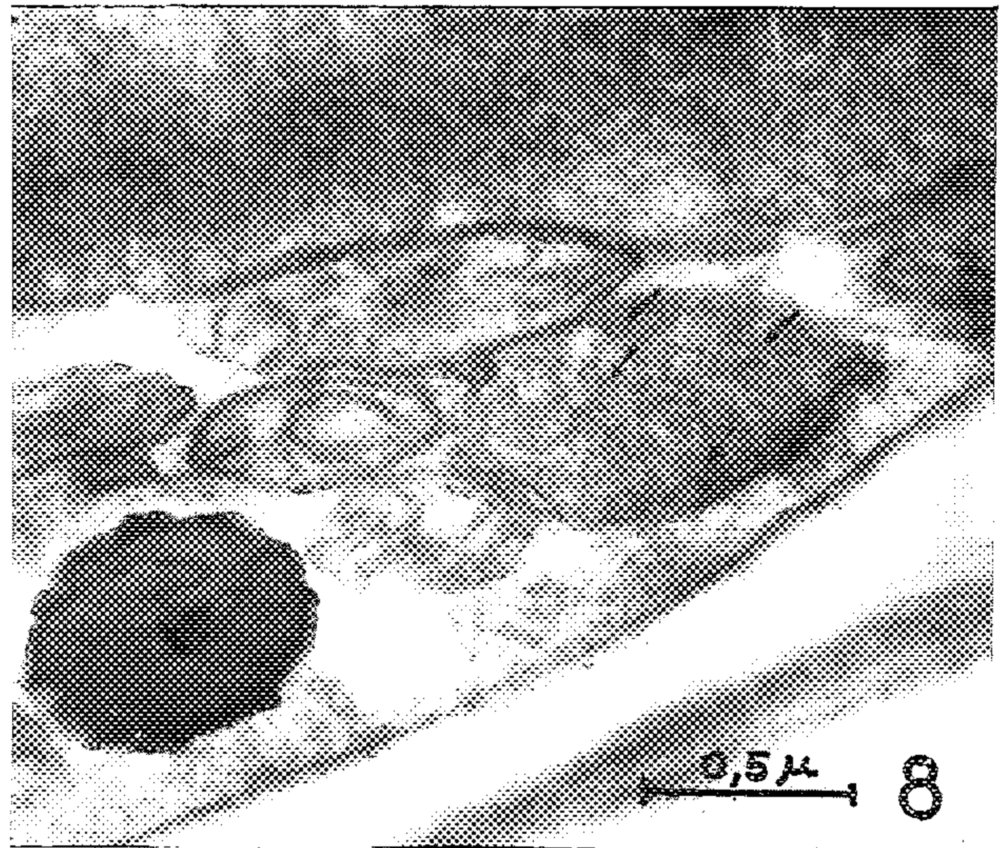
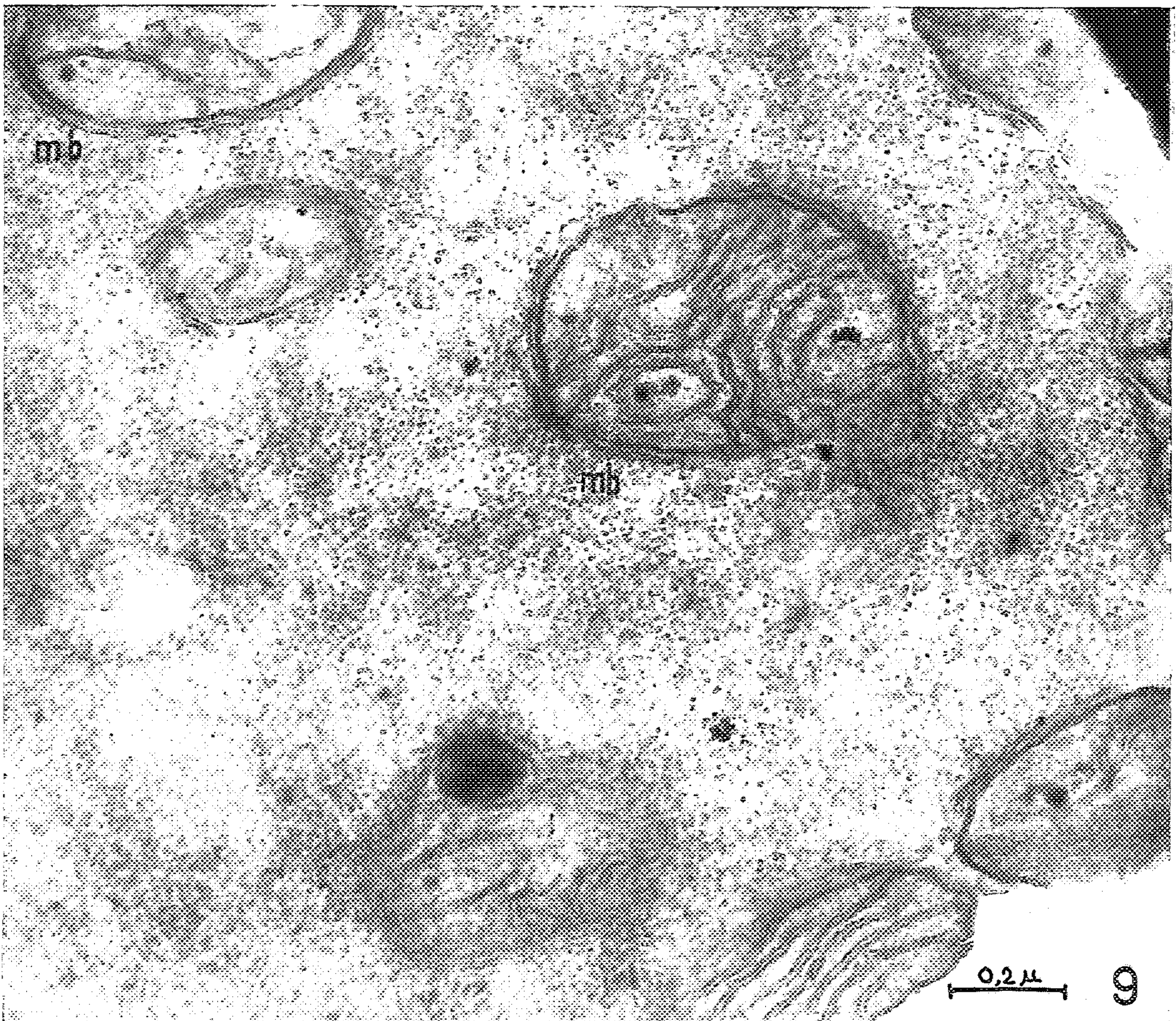

m
0,5 μ
7

0,5 μ
8

mb
mb
0,2 μ
9

Fig. 4. — Vue d'ensemble du corps paranucléaire dans un gamète en formation. On voit les vésicules ergastoplasmiques (v) se placer côte à côte pour constituer la double membrane (mb) qui entoure ce corps. *En haut, à gauche*, un fragment de la double membrane déjà formé est recouvert par un nouvel amas de particules. Les mitochondries sont placées tout autour du corps paranucléaire; l'une d'elles (m) présente un amas de granulations. La membrane nucléaire est interrompue au niveau d'un pore (p) (G × 46 200).

Fig. 5. — Portion grossie du corps paranucléaire d'un gamète présentant des lamelles ergastoplasmiques en saccules aplatis (G × 102 500).

Fig. 6. — Détail du pourtour du corps paranucléaire d'un gamète en formation, montrant deux mitochondries (m) qui commencent à se charger de granulations (G × 102 500).

Fig. 7. — Mitochondrie (m) à moitié envahie par un amas de granulations (G × 33 500).

Fig. 8. — Mitochondrie complètement envahie par les granulations. On n'y distingue que très difficilement l'emplacement des crêtes (flèches) coupées transversalement ou longitudinalement (G × 33 500).

Fig. 9. — Détail du corps paranucléaire d'un gamète; les mitochondries en apparence, incluses dans ce corps, sont en réalité séparées de ce dernier par la double membrane de celui-ci (mb) (G × 82 000).

A ce moment, 30 mn après le transfert en milieu liquide, plusieurs phénomènes se déroulent simultanément. Les grains de Palade ou « particules R » de Blondel et Turian [1] s'agglomèrent autour des structures protoplasmiques plus ou moins denses : noyaux, mitochondries et plus rarement granulations lipidiques. Peu après, l'ensemble des structures figurées du cytoplasme périnucléaire, y compris les concentrations basophiles précédentes, s'accumulent autour du noyau, dont le nucléole redevient subsphérique (*fig.* 3). Les vésicules ergastoplasmiques de ce cytoplasme vont pour la plupart se placer côte à côte et commencent à constituer la membrane du gamète. La plus grande partie du cytoplasme, expurgée de ses éléments denses, est refoulée hors des limites des gamètes, dans la partie centrale du gamétange.

Très rapidement, un tri s'opère dans la masse périnucléaire; les « particules R » sont groupées en une coiffe autour du noyau et constituent le *corps paranucléaire*; les mitochondries sont placées à la périphérie de celui-ci; les vésicules ergastoplasmiques mêlées aux « particules R » se rassemblent à la surface du *corps paranucléaire* où, serrées côte à côte, elles commencent à constituer la double membrane qui l'entourera bientôt (*fig.* 4). La membrane du gamète est alors pratiquement terminée mais 45 mn environ sont encore nécessaires pour parachever l'organisation du gamète et réaliser la dissociation du gros bouchon qui ferme la papille du gamétange.

L'examen de sections ultra-fines de gamètes nous a révélé la présence de lamelles ergastoplasmiques dans le *corps paranucléaire*. Certaines, situées en bordure, peuvent être interprétées comme des fragments d'une membrane transitoire, elle-même bientôt recouverte d'un nouvel amas de « particules R » (*fig.* 4). D'autres ont des profils elliptiques et donc repliés sur eux-mêmes et se rencontrent dans la masse du *corps paranucléaire*, tandis

que d'autres encore y forment des tractus discontinus (*fig.* 5). Nous ne pouvons pas préciser l'origine de ces dernières structures.

D'autre part, dès le début de l'agglomération des « particules R », certaines mitochondries, tout en gardant par ailleurs une structure parfaitement normale, présentent entre leurs crêtes des amas de granules d'aspect analogue à ces particules (*fig.* 6). Au moment où le *corps paranucléaire* a repoussé à sa périphérie tous les organites cytoplasmiques, quelques-unes des mitochondries placées sur son pourtour sont progressivement envahies par ces granules (*fig.* 7). Dans les gamètes mûrs observés à l'intérieur du gamétange ou après leur expulsion, ces mitochondries granuleuses sont complètement envahies et leurs crêtes, à peine visibles, ne permettraient pas d'identifier leur structure originelle sans l'observation des stades intermédiaires (*fig.* 8).

Au cours de son accroissement, le *corps paranucléaire* déborde et entoure des mitochondries, banales ou remplies de granules. Les premières se retrouvent comme incluses dans ce corps envahissant, mais en fait séparées de ce dernier par sa double membrane (*fig.* 9). Il est possible mais difficile à prouver que les secondes soient détruites et se mêlent à la formation paranucléaire.

Nos observations confirment celles de Blondel et Turian [1] et les complètent sur plusieurs points : d'une part, présence de structures attribuées au reticulum endoplasmique à l'intérieur du *corps paranucléaire* et d'autre part, élaborations de granules autour des nucléoles et dans les mitochondries. Nous n'avons pu jusqu'à présent mettre en évidence l'identité de nature entre ces granules et les particules de ribonucléoprotéine du cytoplasme.

(*) Séance du 2 mai 1960.
(1) *J. Bioph. Bioch. Cytol.*, 7, 1960, p. 127-135.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Euphorbiacées. Développement de l'embryon chez le* Mercurialis perennis *L.* Note (*) de M. **Dang-Van-Liem**, présentée par M. René Souèges.

Le *Mercurialis perennis*, par sa tétrade en A_1 et son appartenance à la famille embryogénique du *Senecio vulgaris* L., se comporte différemment des Euphorbes qui ont une tétrade en A_2 et qui se rattachent à la famille du *Myosurus minimus* L. Ces données nouvelles confirment l'origine polyphylétique des Euphorbiacées et leurs relations étroites avec les Malvales.

Les Mercuriales appartiennent à la tribu des Acalyphées. Elles présentent, tant par leurs inflorescences que par la présence d'un calice et l'état bicarpellé de leur pistil, des différences fondamentales avec les Euphorbes, qui font partie de la tribu des Euphorbiées. Actuellement, il n'existe de données embryogéniques que sur le genre *Euphorbia* [1], [2] où les tétrades sont en A_2 et le développement de l'embryon conforme à celui du *Myosurus minimus* L. Il est très important, dans une famille qui compte environ deux cents genres, de vérifier si les caractères embryogéniques sont vraiment homogènes. On sait que les Euphorbiacées se ressemblent surtout par leurs ovaires et par leurs fruits, mais qu'elles diffèrent profondément par les caractères de leur androcée et de leur périanthe, ainsi que par leur anatomie. Nos observations permettent aujourd'hui d'établir les lois qui président au développement de l'embryon chez le *Mercurialis perennis* L.

La tétrade se rattache à la catégorie A_1 c'est-à-dire que *ca* prend une cloison verticale, *cb*, une cloison verticale ou légèrement oblique (*fig.* 2, 5). Au stade suivant, il se différencie quatre quadrants par cloisonnement vertical des deux cellules de l'étage *ca*. En *cb*, l'une des cellules, l'élément *m*, se divise verticalement, l'autre, qui occupe la base de l'embryon, se segmente en deux cellules superposées *n* et *n'*. Les quadrants, à l'aide de parois verticales, donnent huit cellules situées sur un même plan horizontal au lieu de se diviser en octants superposés (*fig.* 8, 9). Parallèlement, le nombre de cellules augmente en *cb*, sans modifier la répartition des étages fondamentaux. En définitive, l'étage supérieur *q*, qui provient de *ca*, fournit la partie cotylée *sensu lato*. A partir des segments *m* et *n*, s'édifie la partie hypocotylée. Dans le segment *n'*, il se différencie, à la partie supérieure et autour de l'axe, un groupe de cellules qui représenteraient les initiales de l'écorce au sommet radiculaire. Les autres éléments, situés à la périphérie de *n'*, sont à l'origine de la coiffe. Il n'y a pas de suspenseur chez la Mercuriale vivace.

L'embryon du *Mercurialis perennis* se rattache, dans la première période de la classification embryogénique, au mégarchétype II et au premier groupe. Il se range dans la famille embryogénique du *Senecio vulgaris*, mais au titre de variante, sa tétrade étant en A_1 et non en A_2. A ce même mégarchétype et procédant de tétrades également en A_1 se rattachent les Tiliacées, certaines Boragacées et les Thyméléacées [3], [4]. Mais une parenté très étroite existe évidemment entre ces types et ceux qui représentent la variante A_2 du même mégarchétype. Des rapprochements

peuvent alors être établis avec les Composées,les Urticacées, les Malvacées, les Gentianacées, quelques Labiées et les Valérianacées. Ces données sont de nature à confirmer les liens de parenté que différents auteurs, tels que Lindley, Engler et Prantl, Wettstein, Bugnon, croient pouvoir établir, à des titres divers, entre les Euphorbiacées d'une part, et, d'autre part, les Géraniales, les Malvales, les Urticales, les Célastrales et les Térébinthales ([5]).

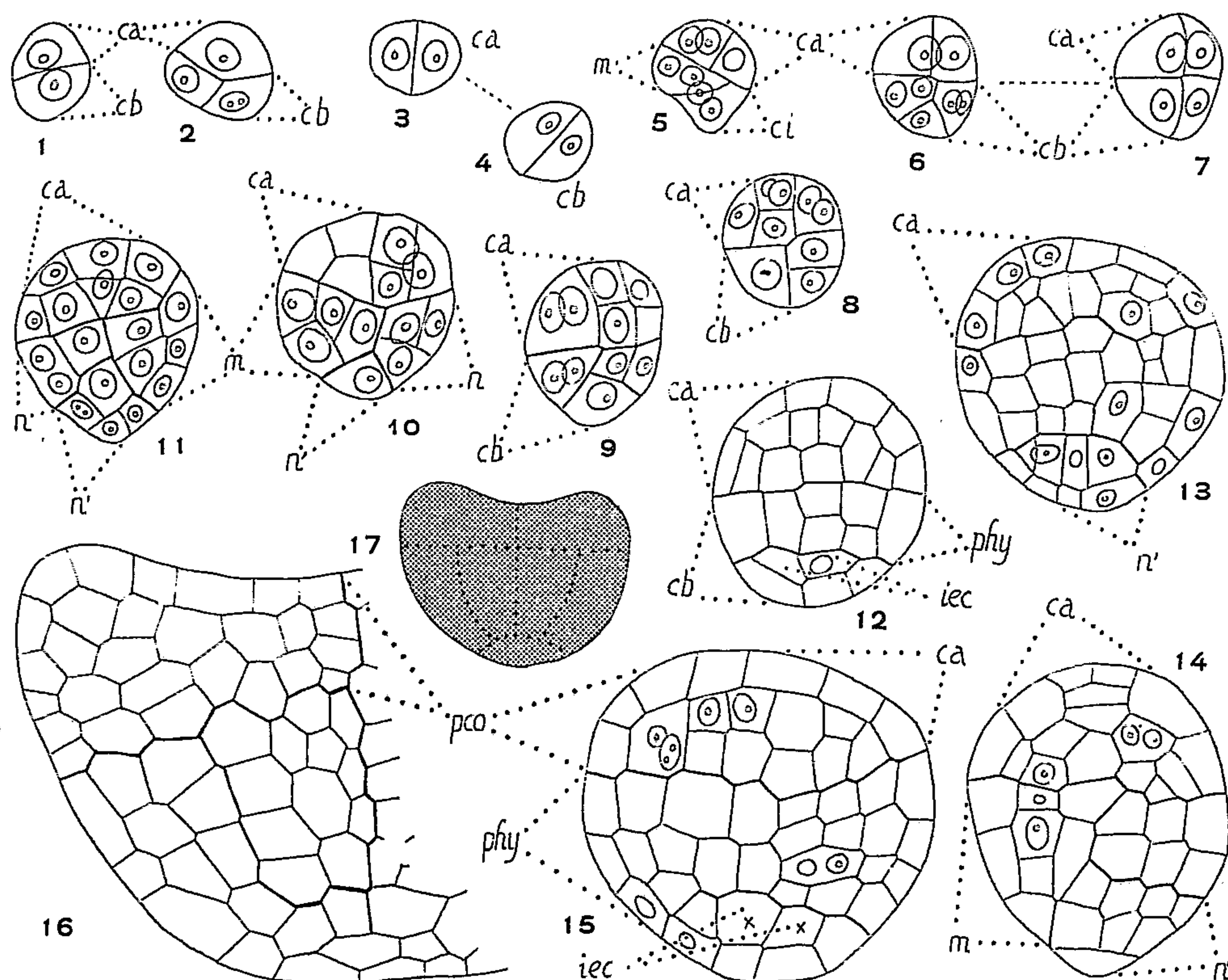


Fig. 1 à 17. — *Mercurialis perennis* L. : Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou groupe cellulaire qui en dérive; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb* ou groupe cellulaire qui en est issu; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci* ou groupes cellulaires qui en proviennent; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *iec*, initiales de l'écorce de la racine (G = 345). Les figures 3 et 4 représentent le même embryon vu d'en haut dans deux plans différents, la figure 3 représente l'étage apical et la figure 4, l'étage basal. Les figures 6 et 7 correspondent aux deux coupes successives d'un même embryon (pour la figure 17, G = 190).

Les Euphorbiacées ne sont pas une famille embryogénétiquement homogène et les Euphorbes appartiennent à un type plus évolué que celui auquel se rattachent la Mercuriale vivace. Des données ultérieures permettront de vérifier si d'autres tribus des Euphorbiacées, en dehors des Acalyphées, se rattachent également au type *Senecio*. Enfin les Buxacées présentent, avec certaines Euphorbiacées au moins, des affinités plus

étroites que nous l'avions pensé initialement, puisque l'embryon de la Mercuriale et celui du Buis appartiennent, dans la première période de la classification embryogénique, au même mégarchétype. Seule la formation, chez le Buis, d'une épiphyse, au stade des quadrants, crée une différence vraiment essentielle entre ce genre et la Mercuriale, puisque cette dernière plante procède d'une tétrade en A_1 et le Buis, d'une tétrade en B_1.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 989; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 73, 1926, p. 245-260.

(2) Dang-Van-Liem, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2378.

(3) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 9, 3e fasc., 1re période du système, p. 20, Hermann, Paris, 1948.

(4) R. Souèges et P. Crété, *Année biol.*, 28, 1952, p. 36-38.

(5) J. Lindley, *The vegetable kingdom or the structure, classification...*, 1846, p. 275; Engler et Prantl, *Die natürlichen Planzenfamilien*, 19 *c*, Leipzig, 1931, p. 31; R. Wettstein, *Tratado de Botanica sistematica* (Traduccion de la 4e ed. alemana), Madrid, 1944, p. 626; P. Bugnon, *Comptes rendus*, 175, 1922.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Conséquences, sur la spermatogenèse du Moineau domestique, d'une brève période d'illumination et d'alimentation, au milieu de la nuit.* Note de M. **Léon Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

J'ai exposé récemment plusieurs expériences réalisées en vue d'étudier les réactions sexuelles occasionnées, chez les oiseaux nidicoles, par l'extension des conditions métaboliques de la période de veille [1].

Les propriétés d'un niveau métabolique élevé et suffisamment maintenu découlaient de l'affaiblissement des réponses testiculaires du Moineau et de la Linotte illuminés en hiver, lorsque ces oiseaux étaient privés de nourriture durant la fraction d'allongement des jours.

Les répercussions génitales du régime métabolique de la vie active ressortent également des présentes expériences dont le but était de provoquer une variation importante de la croissance des testicules en activant le métabolisme au moment de son minimum journalier, c'est-à-dire vers le milieu de la nuit.

Pour cela, 18 moineaux mâles (*Passer domesticus*) furent répartis, peu après leur capture, en lots égaux dans trois cages identiques mesurant : 105 × 55 × 60 cm :

— un lot était illuminé et approvisionné, chaque jour, de 9 à 20 h;

— les deux autres lots étaient éclairés de 3 à 5 h du matin et de 9 à 18 h mais, pour l'un d'eux, la mangeoire était soustraite entre 3 et 5 h.

La même nourriture, composée de millet, d'alpiste, de pâtisserie (pain de Gênes) et de feuilles de laitue était offerte aux captifs.

Au terme de l'expérience, effectuée entre le 28 février et le 29 mars 1960, les trois lots présentèrent des croissances testiculaires différentes :

— pour le lot éclairé et nourri 11 h consécutives, le poids initial des testicules (moyenne, 8 mg) augmenta de près de 6 fois (moyenne 47 mg) et la présence de spermatozoïdes fut constatée chez un sujet;

— pour les mâles éclairés de 3 à 5 h et de 9 à 18 h, mais non ravitaillés entre 3 et 5 h du matin, les testicules s'accrurent de 8 fois environ (moyenne 61 mg) et montrèrent des spermatozoïdes dans deux cas;

— enfin, dans le lot éclairé et nourri de 3 à 5 h et de 9 à 18 h, les testicules furent majorés de plus de 18 fois (moyenne 148 mg) et parvinrent à la maturité complète chez quatre mâles.

La quantité moyenne de nourriture consommée journellement, sensiblement identique pour les trois groupes, comportait notamment 30 à 31 g de graines.

Les mâles étaient toujours actifs durant les périodes de lumière et j'ai constaté que les oiseaux approvisionnés s'alimentaient aussi durant les 2 h d'éclairage nocturne.

La confrontation des résultats montre que :

— la réaction sexuelle des deux lots nourris à discrétion a été trois fois plus forte pour le groupe dont les 11 h d'éclairement comprenaient une période d'illumination de 3 à 5 h du matin. Ces données rejoignent les observations similaires de C. M. Kirkpatrick (1952), C. E. Jenner (1952) et D. S. Farner (1953) sur la Caille [2], le Moineau à gorge blanche [3] et le Moineau à couronne blanche [4].

— dans le cas des deux lots recevant 2 h de lumière au cours de la nuit, la réaction des oiseaux ravitaillés fut plus du double de celle des oiseaux rationnés. Ce point corrobore mes expériences antérieures montrant que la réponse sexuelle, pour un même régime d'éclairement, augmente lorsque la période alimentaire couvre toute la période d'illumination [1].

Comment interpréter ces résultats ? Il convient de noter que l'état général de l'ensemble des mâles fut apparemment excellent, ainsi que l'attestèrent les valeurs du poids corporel, toujours voisines de 26,5 g.

On ne peut douter que, ni la quantité de nourriture ingérée journellement, ni la durée totale de lumière ne peuvent rendre compte des différences notables du poids des glandes mâles.

La diversité des réactions semble imputable seulement *aux modes de répartition quotidienne d'une même durée d'éclairement et d'une même quantité de nourriture*;

— la comparaison des réponses testiculaires relevées sur les deux groupes illuminés entre 3 et 5 h du matin met en évidence les propriétés stimulantes du facteur alimentaire : les mâles approvisionnés absorbaient, vers le milieu de la nuit, une quantité de nourriture dont la digestion, *et vraisemblablement l'effet*, se prolongeaient après l'extinction de la lumière [7].

S'il n'est pas aisé de savoir par quel mécanisme intime l'apport nutritif, au cours de la nuit, influence la croissance des testicules, il ressort indéniablement que *les phénomènes métaboliques corrélatifs des repas nocturnes conditionnent puissamment le développement sexuel.* Peut-être faut-il envisager, parmi les causes possibles, l'effet dynamique spécifique des aliments ou encore la stimulation temporaire de la fonction thyroïdienne qui, chez la volaille, est en rapport avec la consommation énergétique (A. B. Schultze et C. W. Turner, 1945);

— les réactions des groupes recevant l'éclairage nocturne, plus accentuées que celles du groupe éclairé 11 h consécutives, montrent la supériorité de l'illumination fractionnée, perceptible même chez les mâles privés de nourriture durant les 2 h de retour à l'activité. Cette constatation, sans restreindre la valeur du facteur alimentaire invoqué ci-dessus, révèle une influence connexe due à la suspension transitoire de la longue période d'obscurité.

Il paraît justifié d'insister sur le fait que l'interruption de la nuit se

plaçait aux heures où le métabolisme de l'oiseau est le plus réduit, comme l'a prouvé la chute concomitante de la température corporelle (Riley, 1937; Vaugien, 1959). L'illumination, en substituant, *ipso facto*, l'état de veille au sommeil nocturne, entraînait l'activation soudaine des échanges accompagnée de l'élévation générale de la température. Dès lors, il convient de se demander si la reprise du rythme physiologique de veille n'a pas exercé son influence singulière *en rétablissant provisoirement, au moment de leur fléchissement maximal, les conditions métaboliques indispensables à la gonadostimulation.* En faveur de cette idée, je rappellerai que la simple restriction de l'activité motrice, donc des transformations énergétiques, — suppression ou réduction du vol par l'emploi de cages exigues ou l'amputation des rémiges — compromet fortement le développement sexuel ([6]).

Je soulignerai, de nouveau, que mes informations sont en contradiction formelle avec l'assertion de G. M. Riley selon laquelle la chute thermique de la nuit est une condition essentielle de la spermatogenèse du Moineau.

Conclusions. — *a.* Durant le mois de mars, le Moineau domestique, illuminé journellement 11 h consécutives, se développe sexuellement.

b. La croissance des testicules est majorée si la même durée d'illumination est donnée en deux périodes, l'une de 9 à 18 h, l'autre localisée, dans la nuit, de 3 à 5 h.

c. Si les mâles soumis à l'éclairement fractionné ne sont pas ravitaillés durant les heures d'illumination nocturne, la réponse génitale est réduite de moitié.

d. La diversité des réactions obtenues avec les trois traitements ne peut s'expliquer ni par la quantité totale de nourriture ingérée, ni par la durée journalière de l'éclairement.

e. Le singulier pouvoir stimulateur de la brève période de suspension de l'obscurité, au milieu de la nuit, paraît devoir être attribué au retour temporaire de l'activité physiologique de veille et à la possibilité offerte à l'oiseau de s'alimenter aux heures durant lesquelles le sommeil, l'immobilité et le repos digestif entretiennent un métabolisme minimal.

([1]) L. Vaugien, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3352; 249, 1959, p. 1056.

([2]) C. M. Kirkpatrick, *Science*, 116, 1952, p. 280-281.

([3]) C. E. Jenner et W. L. Engels, *Biol. Bull.*, 103, 1952, p. 345.

([4]) D. S. Farner, L. R. Mewaldt et S. D. Irving, *Science*, 118, 1953, p. 351.

([5]) G. M. Riley, *Anat. rec.*, 67, n° 3, 1937, p. 327.

([6]) L. Vaugien, *Bull. Biol.*, 88, 1954, *p.* 52-67.

([7]) La Perruche ondulée, nidicole qui s'alimente facilement dans l'obscurité complète, parvient à la maturité sexuelle, même si elle est privée de lumière durant plusieurs mois (L. Vaugien, 1951).

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

BIOLOGIE. — *Effet de l'assèchement sur le développement des œufs de* Chirocephalus stagnalis *Shaw* (*Crustacé Phyllopode*). Note (*) de M. **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

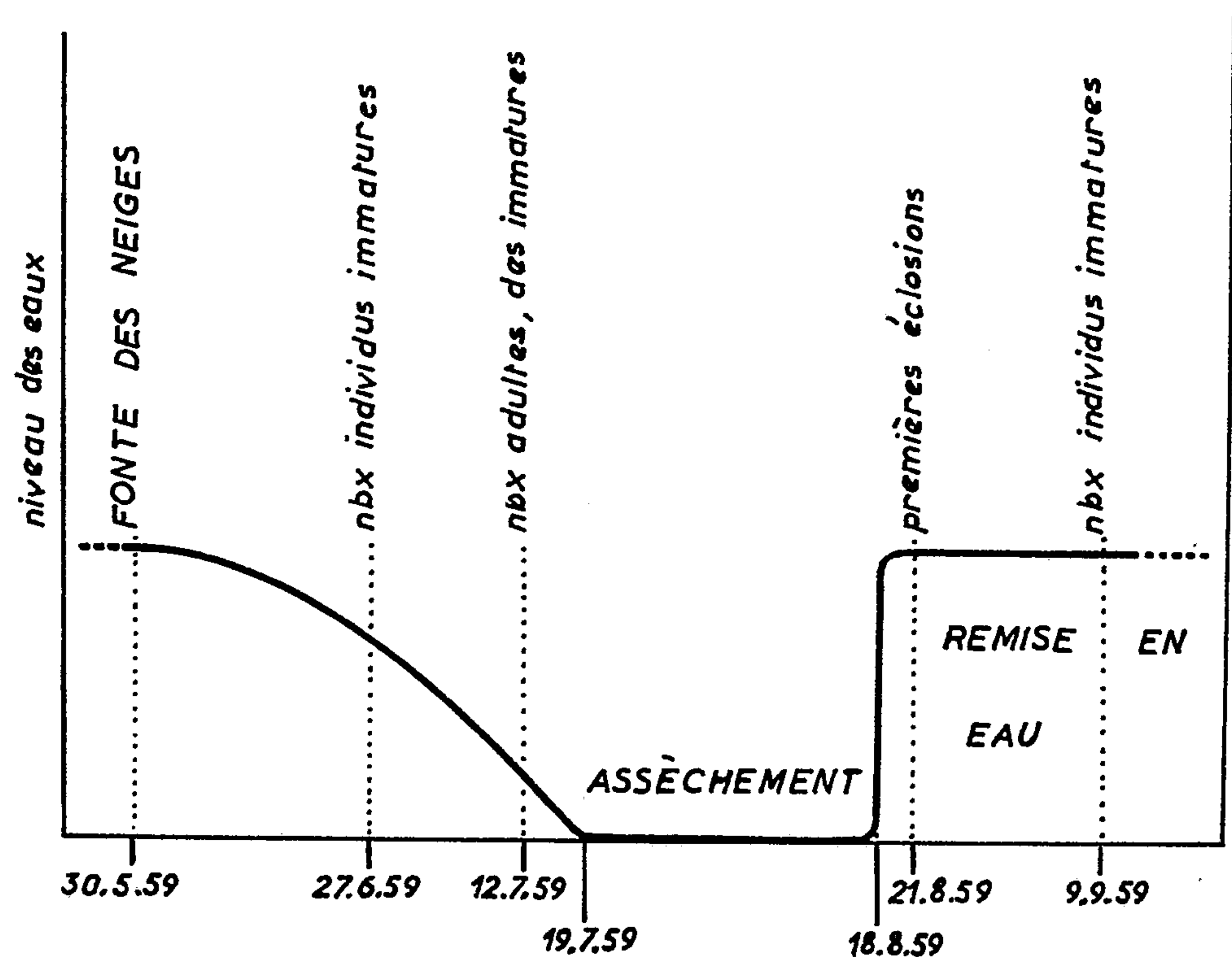
Dans la nature, l'assèchement est un facteur suffisant pour mettre un terme à la diapause naturelle des œufs de *Chirocephalus stagnalis* Shaw.

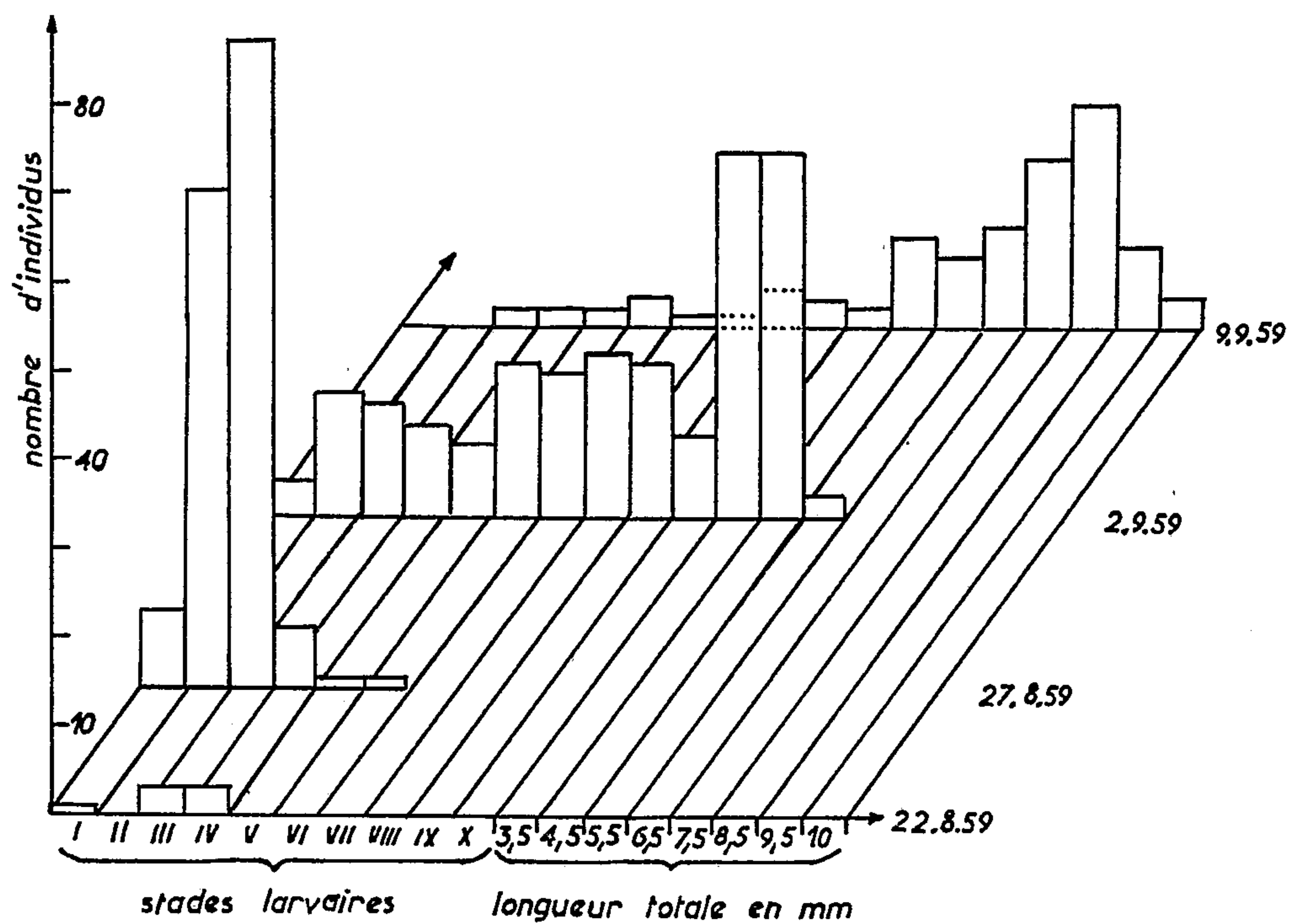
S'il est désormais admis que les œufs des Phyllopodes peuvent se développer sans assèchement préalable, nous avons montré dans une précédente Note [1] que chez *Chirocephalus stagnalis* ce développement ne se produit qu'entre des limites de température bien déterminées. Plus récemment [2], et toujours en ce qui concerne *Chirocephalus stagnalis*, nous avons constaté que dans la nature, chaque génération est séparée de la suivante par une période d'assèchement. Nous avons émis l'hypothèse que cet arrêt momentané de l'embryogenèse pouvait être due aux variations journalières de la température de l'eau et que, dans ces conditions, une stimulation quelconque — l'assèchement par exemple — serait nécessaire pour mettre un terme à cette diapause. En effet, plusieurs auteurs avant nous ont déjà souligné l'importance de l'assèchement en tant que « facteur activant »; Mathias et Bouat [3], en particulier, ont montré qu'au laboratoire une dessiccation énergique faisait toujours cesser la diapause des œufs de *Branchipus stagnalis*. Il importait donc de rechercher s'il en était bien ainsi dans la nature.

En 1958, nous avions suivi l'évolution saisonnière de l'une des mares temporaires à Phyllopodes de la vallée d'Aumar (Hautes-Pyrénées) [2]. En 1959, nous avons étendu nos investigations à la réserve naturelle de l'Estibère (Hautes-Pyrénées). Qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre de ces régions, les petites nappes lacustres qu'on y rencontre sont alimentées presque exclusivement par la fonte des neiges. De ce fait, leur durée est, en général, très courte et excède rarement 50 jours. Les pluies, si abondantes soient-elles, ne parviennent jamais à les remettre totalement en eau; tout au plus peuvent-elles prolonger quelque peu leur existence. Aussi, pour étudier l'effet de l'assèchement sur le développement des œufs, nous avons été dans l'obligation de remettre artificiellement une mare en eau. Nous avons choisi, pour cette expérience, une mare de la réserve naturelle de l'Estibère, asséchée depuis un mois, que nous avons mise en communication avec un ruisseau voisin. Le schéma ci-après en résume l'évolution :

Notons que les immatures recueillis avec les adultes dans la mare en voie d'assèchement (12 juillet 1959) doivent être considérés comme issus de la première et unique génération. Ceci s'explique aisément si l'on sait que les éclosions s'échelonnent sur une quinzaine de jours au minimum alors que la durée de la mare n'a pas excédé 30 jours.

Ainsi que nous l'avions supposé, les premiers nauplii apparurent moins de 3 jours après la remise en eau de la mare. Quatre prélèvements de faune effectués à partir du 22 août 1959, nous ont permis de tracer le stéréo-





gramme ci-avant, lequel donne une image fidèle de l'évolution de la seconde génération de Chirocéphales.

La description des stades larvaires indiqués ci-dessus a fait l'objet d'une publication (4).

En conclusion, il est démontré que dans la région montagneuse de Néouvielle où les œufs de *Chirocephalus stagnalis* sont susceptibles de subir les actions combinées de la dessiccation et du froid, l'assèchement est un facteur suffisant pour mettre un terme à la diapause naturelle de ces œufs.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3122.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3052.

(3) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 320.

(4) *La Terre et la Vie*, 106, n° 1, 1959, p. 174-181.

(*Institut de Biologie de Nancy et Station biologique d'Orédon.*)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Microscope pour observations sous hautes pressions.* Note de M. **Pierre Gavaudan**, Mlle **Hélène Poussel**, MM. **Michel Guyot** et **André Vaucelle**, transmise par M. Clément Bressou.

Description d'un microscope pour observations sous hautes pressions hydrostatiques jusqu'à 1000 atm à optique et mécanique incorporées dans la chambre de compression.

Nos précédentes recherches relatives à l'action exercée par les hautes pressions hydrostatiques sur divers organes ou tissus animaux [1] nous ont conduits à l'étude des phénomènes au niveau de la cellule elle-même. Des résultats déjà appréciables relatifs aux réactions du vacuome et du chondriome dans les cellules de l'*Ascoidea rubescens* Brefeld, Champignon hémiascomycète, avaient été obtenus [2], mais les examens microscopiques ne pouvaient s'effectuer qu'après retour à la pression normale; l'observation directe s'imposait donc, non seulement dans ce cas, mais aussi dans de nombreuses recherches de physiologie cellulaire et réclamait l'usage d'un microscope spécial.

Ce problème de la microscopie sous pression a été étudié antérieurement par Marsland et Brown [3] et Marsland [4]. Ces auteurs ont utilisé une bombe munie d'un hublot supérieur pour l'éclairage et d'un hublot inférieur sur lequel, à l'intérieur, reposaient les objets observés par en dessous au moyen d'un microscope inversé monté sur un bâti qui permettait des mouvements d'exploration.

Ayant d'abord étudié l'*Ascoidea rubescens* au moyen d'une préparation classique entre lame et lamelle enfermée dans une bombe puis examinée, après décompression, au microscope ordinaire, nous avons pensé que l'idéal serait de pouvoir observer de telles préparations directement sous pression.

Nous avons décidé de construire un microscope basé sur des principes différents de ceux de l'appareil américain et comprenant un objectif, une platine mobile et un dispositif de mise au point entièrement incorporés dans la chambre à haute pression [5].

L'obstacle à cette réalisation était soulevé aux forts grossissements par la faible valeur de la distance frontale des objectifs; en effet, il est difficile de travailler à travers un hublot répondant aux conditions contradictoires de faible épaisseur et de résistance suffisante pour supporter des pressions atteignant 1000 atm. L'incorporation de l'objectif dans la chambre à haute pression a reçu deux solutions. Dans la première, pour un grossissement 10 x, il a été possible de munir un objectif ordinaire d'un capot avec petit hublot en plexiglas (diamètre, 12 mm; épaisseur, 5 mm). Dans la seconde solution, pour un grossissement 50 x, des objectifs spéciaux ont été construits [6];

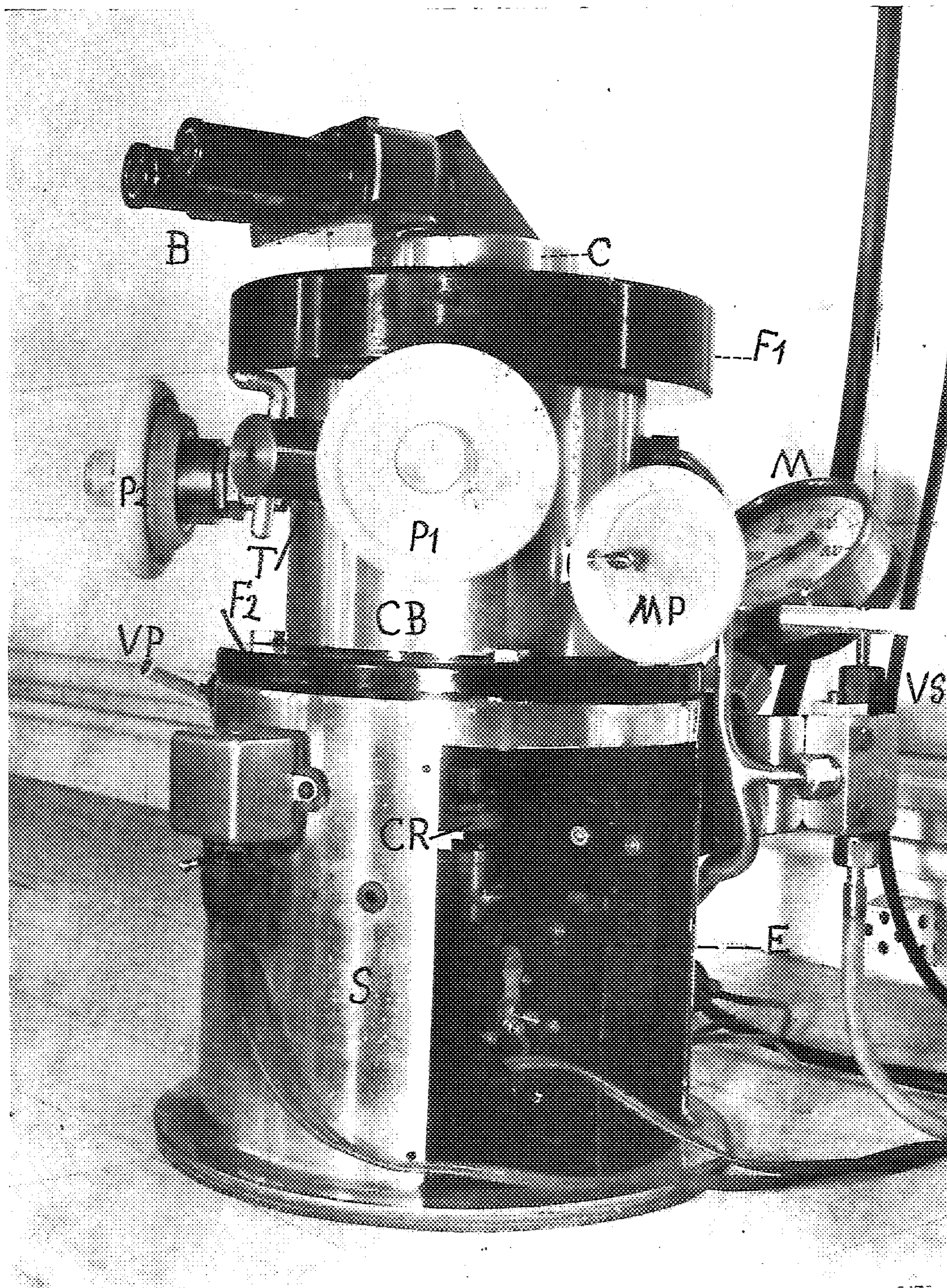


Fig. 1. — Vue latérale du microscope pour observations sous hautes pressions en ordre de marche (légende dans le texte).

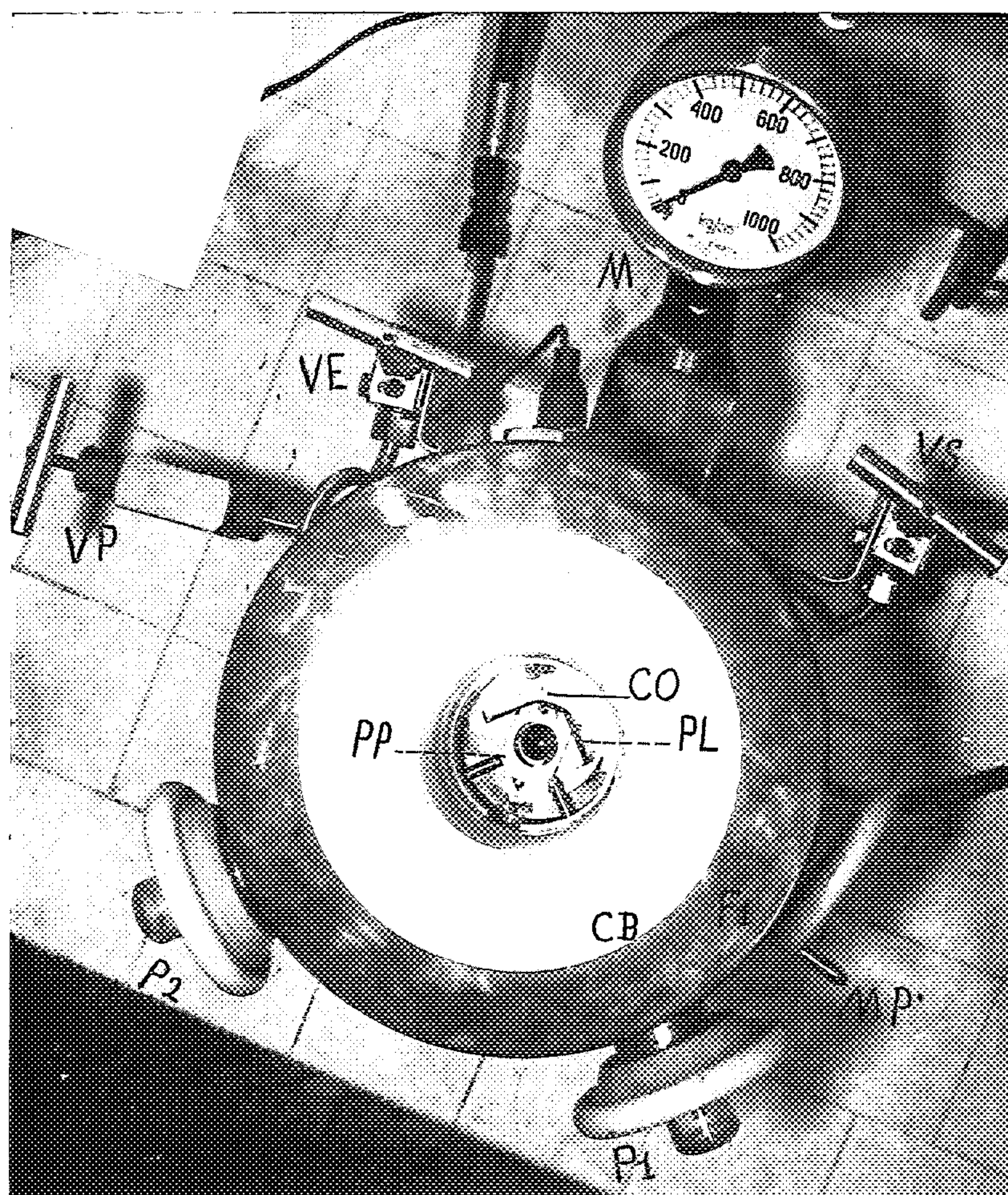


Fig. 2. — Vue supérieure du microscope pour observations sous hautes pressions après ouverture de la chambre d'observation (CO) par démontage du chapeau de raccordement au binoculaire et du bloc porte-objectif; on voit à l'intérieur de la chambre d'observation la platine mobile (PL).

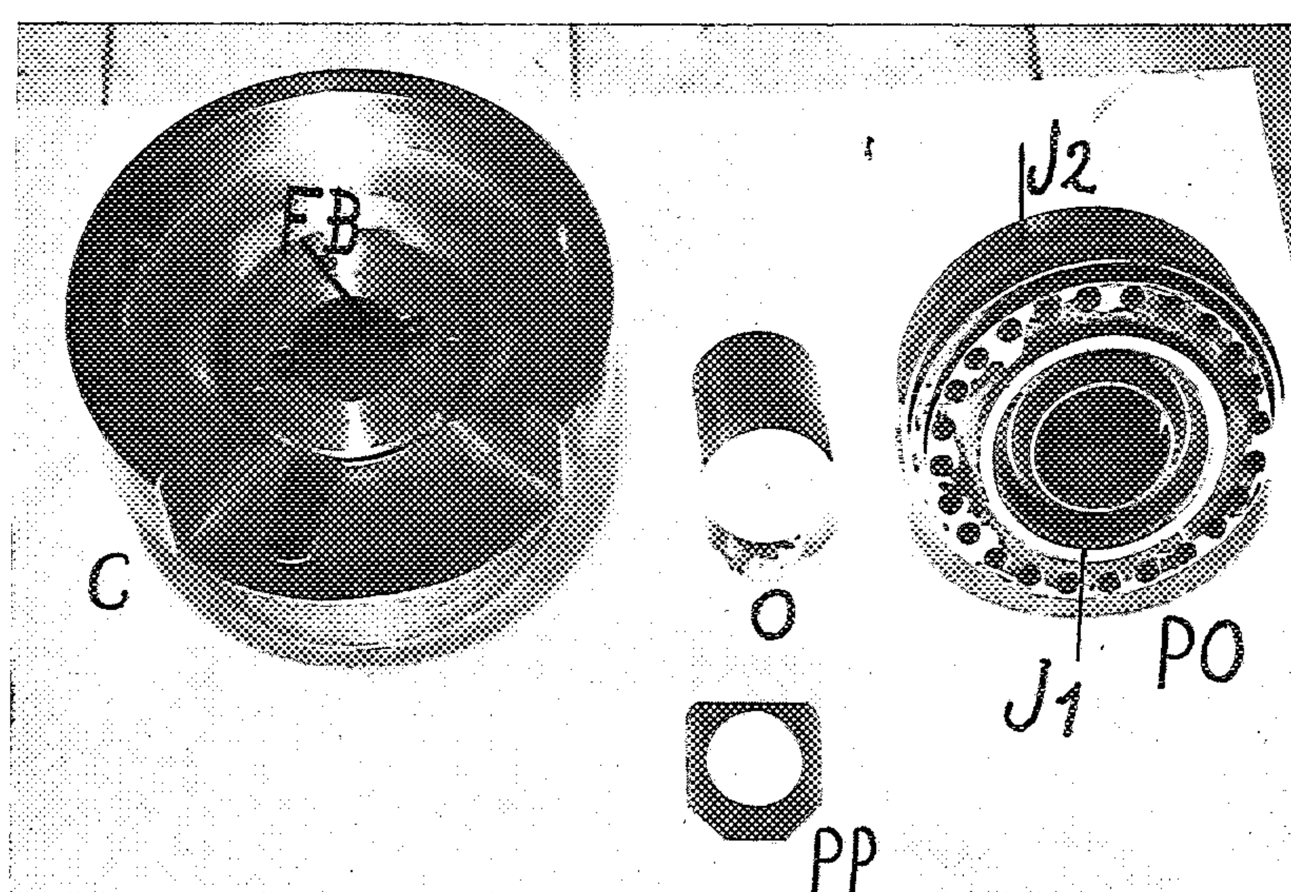


Fig. 3. — C, chapeau de raccordement au binoculaire et de fermeture; PO, bloc porte-objectif assurant l'étanchéité par les joints J_1 et J_2; O, objectif-hublot; PP, porte-préparation.

leur monture spéciale assure la résistance d'une *lentille frontale qui constitue, dans ce cas, le hublot même de la chambre à haute pression.*

Nos premiers essais ont montré la possibilité de travailler, au moins jusqu'à 1000 atm, sans atteindre la limite de rupture.

Le microscope sous hautes pressions comprend un statif constitué par un corps de bombe cylindrique (CB, *fig.* 1 et 2) monté sur un socle creux (S, *fig.* 1) abritant une source d'éclairage classique à bas voltage (E, *fig.* 1) et un condensateur (CR, *fig.* 1); les rayons lumineux pénètrent dans la bombe à travers un hublot inférieur en matière plastique transparente. Le corps de bombe possède les ouvertures suivantes : deux pour l'entrée (VE, *fig.* 2) et la sortie de l'eau (VS, *fig.* 1 et 2), deux destinées aux passages des deux commandes de la platine mobile à déplacements rectangulaires (P_1 et P_2) *fig.* 1 et 2), une laissant passer le mouvement de mise au point par élévation ou abaissement de la platine (MP, *fig.* 1 et 2), une servant de tunnel latéral d'introduction des préparations (T, *fig.* 1), une dernière que ferment le bloc porteur de l'objectif (PO, *fig.* 3), et le chapeau de liaison (C, *fig.* 1 et 3) avec le dispositif binoculaire (B, *fig.* 1). Les trois commandes mécaniques précitées (P_1, P_2 et MP, *fig.* 1 et 2) sont construites sur le principe des vannes sous pression et sont étanchéifiées par des joints à dilatation en matière plastique. A l'exception du chapeau et du porte-objectif qui sont en bronze, tous les organes du microscope, y compris le corps de bombe, sont en acier inoxydable afin d'éviter la corrosion par les liquides physiologiques salins; le corps de bombe est serré par deux frettes (F_1 et F_2, *fig.* 1 et 2) dont l'une au niveau de l'ouverture supérieure prévient toute déformation du filetage interne femelle; à ce niveau, le corps de bombe se ferme par un chapeau (C, *fig.* 1 et 3) assurant le maintien du bloc porte-objectif et la liaison optique avec le binoculaire (C et B, *fig.* 1); ce chapeau est réalisé en bronze pour permettre la rotation sans grippage de son filetage mâle. Le diamètre intérieur de la chambre d'observation (CO, *fig.* 2) est de 6 cm; il permet l'introduction et l'exploration complète d'une préparation constituée par une lame porte-objet et une lamelle couvre-objet de 2×2 cm; la préparation est fixée sur un porte-préparation (PP, *fig.* 2 et 3) constitué par un cadre amovible prenant une position fixe sur la platine par encastrement dans deux glissières; le déplacement de la lamelle couvre-objet est empêché par la pose de languettes de tissu adhésif imperméable.

Le chapeau de fermeture possède un canal cylindrique (C, *fig.* 3) par lequel passent les rayons lumineux provenant de l'objectif et au sommet duquel (en FB, *fig.* 3) peut se fixer le dispositif binoculaire à 90° par rapport *x* l'axe du microscope pour des raisons de sécurité, en cas de rupture de l'objectif sous pression. La partie inférieure du chapeau de fermeture maintient en position rigoureusement centrée le porte-objectif (PO, *fig.* 3) assurant l'étanchéité de la chambre d'observation au moyen de deux joints à dilatation coaxiaux en matière plastique, le premier (J_1, *fig.* 3) autour de l'objectif (O, *fig.* 3), le second (J_2, *fig.* 3) contre la paroi interne de la

chambre d'observation (CO, *fig.* 2). La précision des commandes mécaniques des déplacements de la platine et de la mise au point et la qualité de l'image fournie par l'objectif nous ont donné toute satisfaction.

Le porte-préparation (PP, *fig.* 2 et 3) est introduit dans la chambre d'observation par l'orifice du tunnel latéral (T, *fig.* 1) obturable par un joint à dilatation et un chapeau à vis en bronze; ce dernier dispositif est destiné à éviter à chaque expérience l'ouverture de la bombe par la voie supérieure et le démontage de l'optique. Divers accessoires, dont les vannes d'entrée (VE, *fig.* 2), de sortie (VS, *fig.* 1 et 2) et de purge (VP, *fig.* 1 et 2), un manomètre (M, *fig.* 1 et 2), la commande de la pompe électrique, complètent le microscope sous hautes pressions.

L'appareil que nous avons construit nous permet d'étudier systématiquement les performances mécaniques et optiques des objectifs et nous a déjà donné accès aux recherches cytophysiologiques que nous avions projetées et dont les résultats seront exposés ultérieurement. Nous disposons actuellement d'un grossissement 780 sous 1000 atm et des objectifs plus puissants sont à l'étude. Citons, à titre d'exemple, que nous avons repris l'étude des réactions du cytoplasme à la pression chez *Ascoidea rubescens* et que nous avons pu filmer le comportement sous pression des cils vibratiles de la branchie de l'Huître (7).

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) P. Gavaudan, M. Guyot et H. Poussel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2688.

(2) M. Guyot, H. Poussel et P. Gavaudan, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2302.

(3) D. A. Marsland et D. E. S. Brown, *J. cell. and compar. physiol.*, 8, 1936, p. 167.

(4) D. A. Marsland, *J. cell. and Compar. physiol.*, 36, 1950, p. 205-227.

(5) Appareil réalisé par la Société S.A.M.E.L.E.C., Poitiers.

(6) Objectifs construits par les établissements Stiassnie.

(7) Ces recherches ont été exécutées grâce à une subvention du C. N. R. S. ayant permis la construction du microscope pour observations sous hautes pressions.

(*Laboratoire de Physiologie cellulaire, Station Biologique de Beau-Site, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Action directe des rayons X sur la croissance* in vitro *des fibres nerveuses de moelles irradiées d'embryons de Poulet.* Note (*) de MM. Raoul Michel May et Jean-Pierre Denèfle, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'action directe des rayons X sur la cellule nerveuse vivante ([1]) et en particulier sur le neuroplasme est un problème loin d'être résolu. Pour détecter l'apparition de radiolésions et suivre leur évolution, nous avons analysé qualitativement et quantitativement les effets directs des rayons X sur la croissance des fibres nerveuses issues de moelles épinières radiotraitées d'embryons de Poulet de 7 jours. La moelle est prélevée aux niveaux thoracique et lombosacré puis séparée longitudinalement en deux cordons identiques; chacun d'eux est découpé en trois à quatre fragments qui sont placés dans un petit cristallisoir stérile à fond de cellophane contenant 5 ml de liquide de Ringer. L'un des deux lots d'une même moelle est irradié, l'autre sert de témoin.

Nous avons utilisé trois doses : 3 400, 3 825 et 4 500 rœntgen. Ces doses ont été obtenues cumulativement sous 70 kV et à 10 mA. Après irradiation, les fragments médullaires sont subdivisés en tronçons d'environ 1 mm de côté selon la technique de May et Thillard ([2]). Les cultures sont observées en contraste de phase, 24, 30 et 48 h après l'explantation et l'irradiation des fragments médullaires.

Nous avons comparé la dégénérescence naturelle des fibres nerveuses à celle induite par les rayons X.

Dégénérescence naturelle. — Dans les cultures témoins (*fig.* 1), la dégénérescence apparaît aux environs de la 48e heure d'incubation à 38° C. L'involution morphologique est la suivante :

1. Apparition plus ou moins rapide et synchrone de verrucosités, de sphérules et d'expansions axoplasmiques dans les plexus.

2. Aspect moniliforme des fibres; ruptures au niveau des constrictions intersphérulaires avec solutions de continuité.

3. Involution des pinceaux apicaux en masses s'étranglant et s'isolant distalement.

La microcinématographie de ces phénomènes révèle d'autres phases dégénératives :

1. Mouvement et relation fugaces entre les fibres nerveuses.

2. Vésiculisation des fibres.

3. Granules agités de mouvements de trépidation dans les vésicules.

4. Reptation, tassement et plissement de certaines fibres (*fig.* 2).

Dégénérescence provoquée. — Dans les cultures de moelles épinières

soumises aux rayons X, la dégénérescence apparaît dès la 24e heure d'incubation.

Suivant la dose administrée on a pu observer les mêmes phénomènes que ceux aperçus dans les cultures témoins, mais les lésions, vésiculisations ou granulisations sont distinctes et non concomitantes.

3 400 r : dégénérescence vésiculeuse, alvéolisation des plexus, mouvement

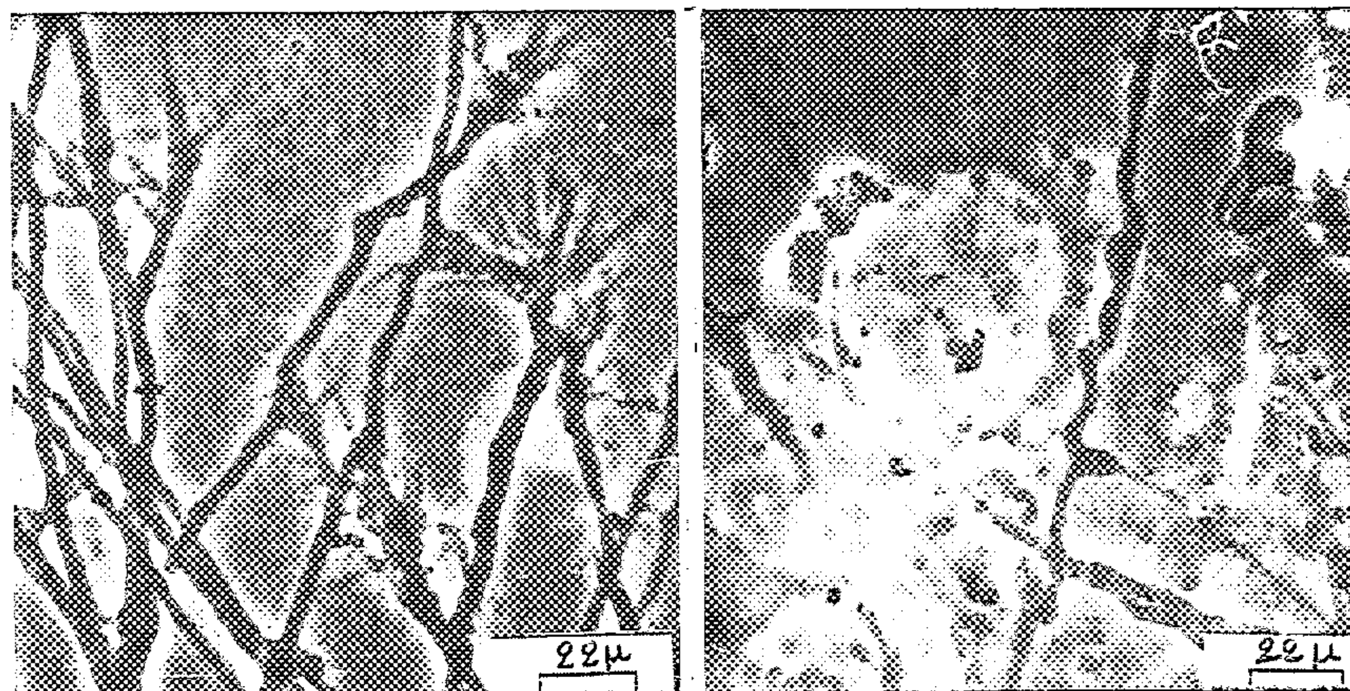


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Aspect au contraste de phase des fibres témoins non irradiées après 24 h de culture. A remarquer les pinceaux terminaux.

Fig. 2. — Culture semblable après 48 h de culture. Dégénérescence vésiculeuse et tassement des fibres.

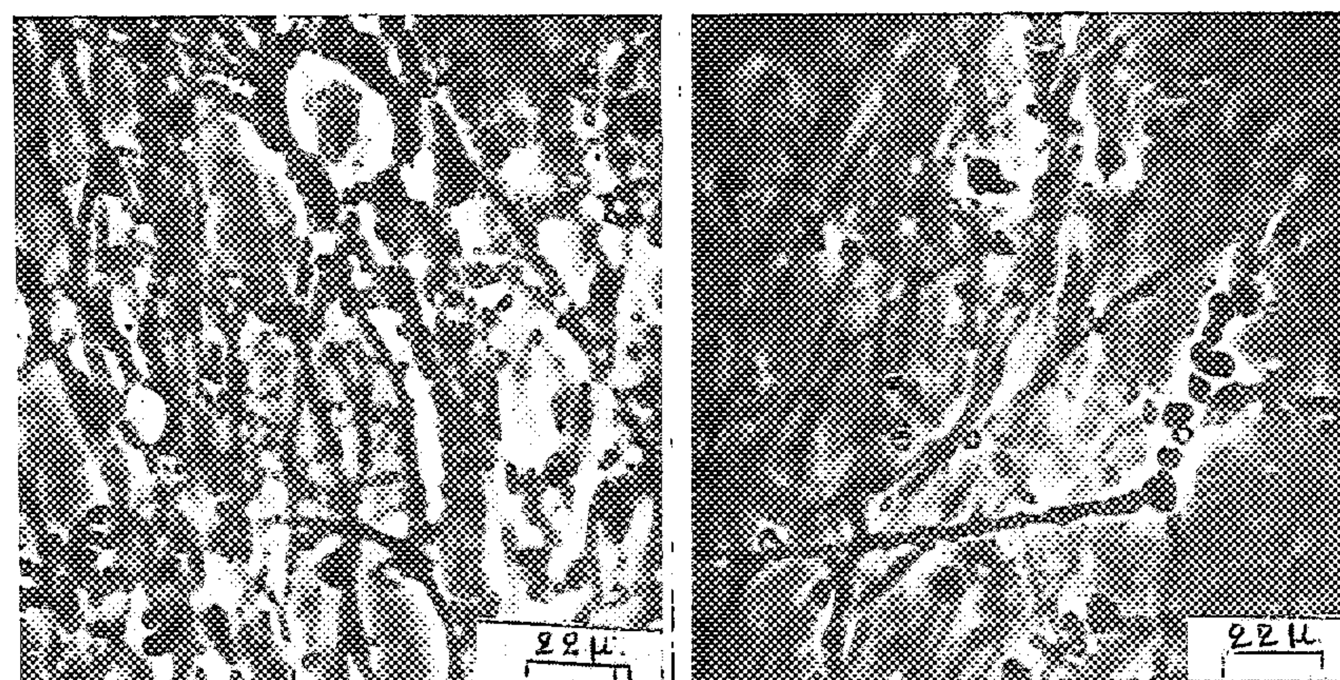


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Culture semblable de fibres irradiées avec 3 400 r après 24 h de culture. La vésiculisation prédomine.

Fig. 4. — Culture semblable de fibres irradiées avec 3 825 r après 24 h de culture. La granulisation prédomine.

accéléré des granules intrasphérulaires et des digitations terminales et latérales (*fig.* 3).

3 825 r : dégénérescence granuleuse; les fibres moniliformes semblent frappées d'inertie (*fig.* 4).

En bref, les fibres radiolésées dégénèrent plus vite que les fibres témoins et proportionnellement à la dose reçue.

D'autre part, nous avons comparé les pourcentages de croissance des fibres normales de 344 cultures témoins à ceux des fibres de 336 cultures irradiées dans le tableau suivant :

Nombre d'heures de culture.		Doses en rœntgen.	Nombre total des cultures.	Pourcentage des taux de croissance.			
				—	+	++	+++
24	Témoins		126	21	6	25	48
24	Irradiées	3.400	81	27	12	34	27
48	Témoins		114	7	15	15	63
48	Irradiées	3.400	154	34	22	25	19
24	Témoins		104	14	13	16	57
24	Irradiées	3.825	101	55	10	25	10

Ce tableau met en évidence deux faits concomittants :

1. Les pourcentages des taux de croissance minimale (+) et moyenne (++) montrent pour 3 400 à 3 825 r, que les fibres nerveuses irradiées sont en général plus longues que celles provenant des fragments de moelles témoins.

Les pourcentages des taux de croissance optimale (+++) des fibres irradiées sont très inférieurs à ceux des témoins.

Conclusion. — L'irradiation de fragments de moelles d'embryons de Poulet au 7e jour d'incubation provoque une dégénérescence des fibres nerveuses plus rapide que chez les témoins non irradiés uniquement avec des doses de 3 400 r ou davantage. Les croissances minimale et moyenne prédominent dans le cas de fibres de fragments irradiés, tandis que les fibres des témoins montrent davantage de croissance optimale.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) J. G. Carlson, *Genetics*, 23, 1938 p. 596.

(2) R. M. May et M. S. Thillard, *Arch. Biol.*, 65, n° 3, 1954, p. 339-362.

(*Laboratoire de Biologie animale, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Deshalogénation de la thyroxine en fonction du potentiel oxydo-réducteur.* Note de Mmes **Janine Muzard-Rens** et **Euphrosyne Triantaphyllidis**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons montré que la déshalogénation des iodothyronines *in vitro* est une réaction réversible. Nous avons attribué le déplacement de l'équilibre aux variations du potentiel oxydo-réducteur existant dans le milieu d'incubation ([1]).

Nous avons défini deux équations

$$\text{(I)} \qquad \frac{[I_2][2e]}{[I^-]} = K_1 \qquad \text{(potentiel de semi-rédution + 0,05 V, à pH = 7)}$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{[\text{Iodothyronine déshalogénée}][I_2]}{[\text{Iodothyronine}]} = K_2.$$

Le potentiel de semi-réduction de ce deuxième équilibre ne pouvait qu'être supérieur à + 0,05 V.

T_4 Témoin	B-Méthyl. —	B-Méthyl. + 2.6-d-indo.	2.6-dichl. Indo.	Krebs. Ringer	K.R + Indophénol	I^- Témoin.

Radiochromatographie d'incubats de T_4^* dans des milieux à potentiels Redox variables.
Solvant : Alcool amylique III, NH_4OH 2N.

Les expériences, dont les résultats sont consignés ci-après ont pour but de rechercher la zone dans laquelle se situe la valeur de ce potentiel. Son intérêt réside dans le fait que les coupes de tissus déplacent l'équilibre (II) dans le sens de la réhalogénation, laissant ainsi supposer que le potentiel oxydoréducteur des cellules est supérieur à + 0,050 V, valeur qu'on avait habituellement admise.

Une contestation ayant été élevée au sujet de la nature chimique des taches des chromatogrammes ayant le R_f de l'iodure ([2]) J. Muzard-Rens ([3]) a confirmé la présence de l'halogène à l'aide d'un ensemble de

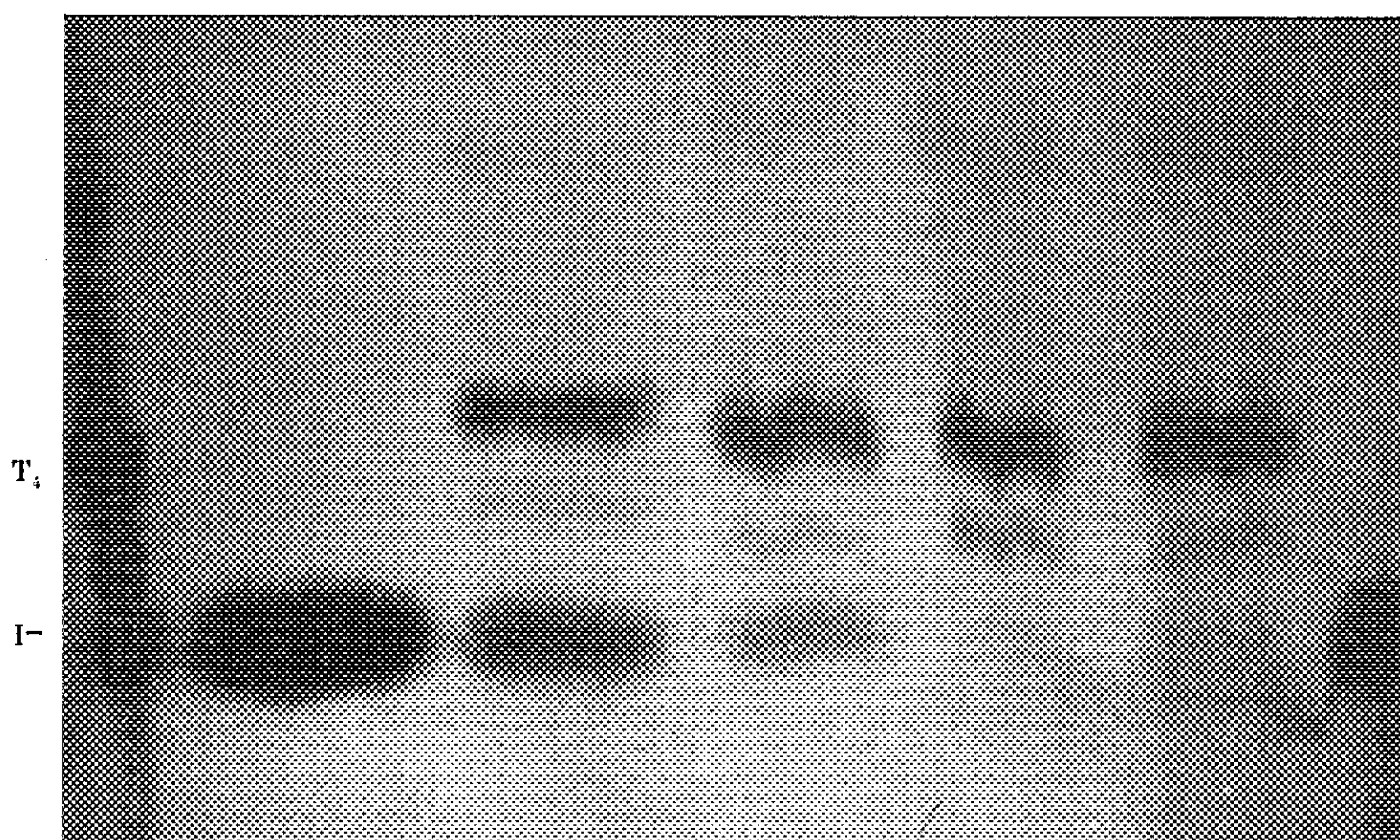
Pourcentage de la déshalogénation en fonction du potentiel oxydoréducteur.

	Tampon PO_4^{---} (E_0=0 V, pH 8).	Krebs-Ringer (E_0=+0,100 V, pH 8).	Krebs Ringer + coupes.	Bleu de méthylène 4 h.	Bleu de méthylène 24 h.	Bleu de méthylène +coupes tuées.	Bleu de méthylène + Krebs.	Bleu de méthylène + Krebs + coupes tuées.	Bleu de méthylène + Krebs + coupes fraiches.	2.6-dichlorophénol-indophénol.	Bleu de méthylène + 2.6-dichlorophénol.	Bleu de méthylène + T_4 stable.
	40 à 49	38 à 40	29 à 35	61 à 95	77 à 94	35 à 40	37 à 45	37	47	10 à 12	13 à 15	65
Concentration T_4...	environ 10^{-7}											10^{-4}
I-témoin...	de 6 à 10 %											

techniques physicochimiques (électrophorèse, analyse chimique au sulfure de carbone).

1. *Déshalogénation de la thyroxine dans des milieux dont le potentiel Redox est connu :*

— une déshalogénation de 30 à 40 % est obtenue au bout d'une incubation de 3 h en milieux aqueux neutre ou légèrement alcalin (tampon phosphate pH 7 à 8,5). L'iodure radioactif mesuré provient du cycle phénolique de la molécule de thyroxine, les atomes d'iode du deuxième cycle n'étant pas marqués par ^{131}I;



— la déshalogénation est accélérée en présence de bleu de méthylène oxydé dont le potentiel est de + 0,100 V (potentiel de semi-réduction + 0,05 V à pH= 7);

— elle est inhibée par le 2.6-dichlorophénol-indophénol oxydé dont le potentiel est de + 0,250 V (potentiel de semi-réduction + 0,217 V).

La déshalogénation de la thyroxine n'a pas lieu dans une solution équimoléculaire de bleu de méthylène et de 2.6-dichlorophénol-indophénol. La déshalogénation dans le bleu de méthylène seul est donc bien due à l'existence d'un potentiel oxydoréducteur faible et non à une éventuelle action chimique de ce colorant :

— la désiodation provoquée par la présence de bleu de méthylène est ralentie en présence de coupes de tissus frais ou tué par ébullition. Elle est également ralentie en présence de liquide de Kreps-Ringer dont le potentiel oxydoréducteur est de 100 mV environ supérieur à celui du bleu de méthylène (mesures personnelles);

— les substances réductrices (hydrosulfite de sodium) n'accélèrent pas la déshalogénation en l'absence d'intermédiaire électroactif.

2. Une réhalogénation partielle de l'iodothyronine est obtenue :

— par incubation de la solution deshalogénée en présence de coupes de tissu tué par ébullition;

— en présence de sérum sanguin;

— dans certaines conditions physicochimiques ayant pour effet un déplacement de l'équilibre (II) et que des expériences en cours ont pour but de préciser.

La rehalogénation n'est pas obtenue, même dans les conditions précédentes, si l'on déplace les équilibres en ajoutant un excès d'iode inorganique.

3. *Oxydation des colorants indicateurs de potentiel Redox par la thyroxine :*

— le bleu de méthylène décoloré, réduit par un très léger excès d'hydrosulfite sous atmosphère d'azote (potentiel Redox = o) est recoloré par un excès de thyroxine;

— le 2.6-dichlorophénol-indophénol réduit, dont le potentiel est de + 0,200 V n'est pas recoloré par la thyroxine dans les mêmes conditions;

— la recoloration du bleu de méthylène réduit est obtenue en présence d'autres iodophénols (diiodotyrosine) mais n'a pas lieu avec l'aminophénol non iodé correspondant (tyrosine).

Nous pensons pouvoir conclure que le potentiel de semi-réduction de l'équilibre

$$\frac{[\text{Iodothyronine déshalogénée}][I_2]}{[\text{Iodothyronine}]}$$

est situé entre + 0,100 V (bleu de méthylène oxydé) et + 0,200 V (2.6-dichlorophénol-indophénol réduit).

La rehalogénation partielle de la thyroxine déshalogénée en présence de coupes de tissus indiquerait que le potentiel oxydoréducteur des cellules est situé au-dessus du potentiel de semi-réduction de l'équilibre (II).

Par cette méthode nouvelle de détermination des potentiels oxydoréducteurs tissulaires *in vitro*, les valeurs obtenues sont très proches de celles qu'Ehrlich, Aubel et Lévy avaient déterminées par coloration vitale ([4]). Les valeurs obtenues par des mesures électrométriques directes dans des homogénats de tissu leur sont inférieures, mais elles sont altérées par la formation, dans le milieu, de substances réductrices, produit du métabolisme cellulaire, pendant la longue durée de mise en équilibre que nécessitent ces mesures.

([1]) J. Muzard et E. Triantaphyllidis, *Comptes rendus*, 148, 1959, p. 1429.
([2]) Tata, *Biochem. J.* 72, 1959, p. 222.
([3]) J. Muzard, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).
([4]) R. Wurmser, *Oxydation et réductions*, Presses Universitaires de France, 1930.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine de Paris, 45, rue des Saints-Pères.*)

MICROBIOLOGIE. — *Microélectrophorèse en agar d'extraits leptospiriens.* Note (*) de MM. JOSEPH VAN RIEL ([1]), MARC VAN SANDE et Mme MADELEINE VAN RIEL, transmise par René Dujarric de la Rivière.

La souche leptospirienne étudiée est cultivée sur milieu de Vervoort-Korthof, modifié par Van der Walle ([2]). Après une semaine à 30°, la densité microbienne est de l'ordre de 10^8 leptospires par millilitre. 1 l d'une telle culture est, d'après nos essais, nécessaire pour l'investigation envisagée. Le précipité inorganique qui s'est formé dans le milieu est éliminé par une centrifugation de 10 mn à 900 xg, qui n'entraîne le dépôt que de rares leptospires. On soumet alors la culture pendant 20 mn à une force centrifuge de 12 000 xg. On décante le liquide surnageant le culot; on agite celui-ci avec de l'eau physiologique, puis on centrifuge à 12 000 xg pendant 10 mn. Ce lavage est répété cinq fois. Le culot final en suspension dans environ 1 ml est alors traité pendant 60 mn dans un « 9 kc Raytheon sonic oscillator », refroidi par un courant d'eau, à 130 V.

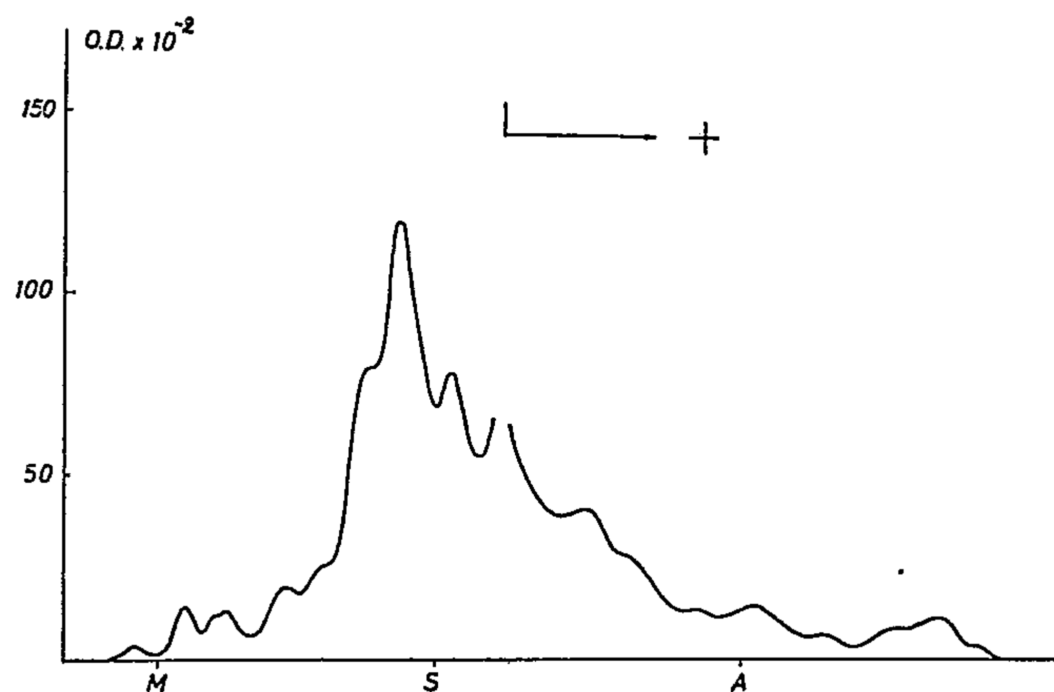
A la suspension homogène ainsi obtenue, on ajoute 3 ml d'une solution de NaCl à 0,85 %. Après agitation, on centrifuge à 20 000 xg pendant 60 mn à la température de 0° C, afin de provoquer le dépôt des débris cellulaires. Le liquide surnageant clair est concentré par ultrafiltration sous 10 atm d'azote et soumis à l'électrophorèse en gel de gélose suivant la technique décrite par Wieme ([3]). La migration se fait sur une lame microscopique ordinaire (25 × 75 mm), recouverte d'une couche d'agar tamponné à pH 8,4 pendant 25 mn à 20 $V.cm^{-1}$.

Après fixation, on colore les fractions protéiques à l'amidoschwarz (Bayer). Leur valeur quantitative est obtenue par mesure de la densité optique à 546 mμ et est calculée par planimétrie. Sur la même lame on laisse migrer une solution étalon désignée comme ASM d'après ses constituants : albumine humaine, sidérophiline et macrodex (dextrane dépolymérisée à charge nulle). Conventionnellement, la distance entre l'albumine et le macrodex est adoptée comme unité. En fonction de cette unité, il est possible d'estimer les mobilités relatives (m_r) des dits constituants du spectre protéique. Le déplacement électrophorétique de la sidérophiline s'effectue à une m_r de 0,470 ($\sigma = 0{,}013$).

Nous avons appliqué cette technique à deux souches de leptospires : la souche Wijnberg qui fut isolée à Amsterdam en 1926 de l'urine d'un cas de maladie de Weil et est la souche-type de *Leptospira icterohæmorrhagiæ AB;* la souche Wa Leiden, passage 398, qui appartient à l'espèce saprophyte de l'eau, *Leptospira biflexa.*

Le diagramme de la souche Wijnberg (*fig.* 1) permet d'individualiser une quinzaine de constituants protéiques; caractérisés par leur mobilité électrophorétique. Ceux qui sont quantitativement les plus importants

migrent à la hauteur de la sidérophiline. Trois fractions se déplacent à une vitesse nettement supérieure à celle de l'albumine humaine, tandis qu'aucune fraction significative ne possède une m_r négative, c'est-à-dire ne se dirige vers la cathode plus rapidement que le macrodex.



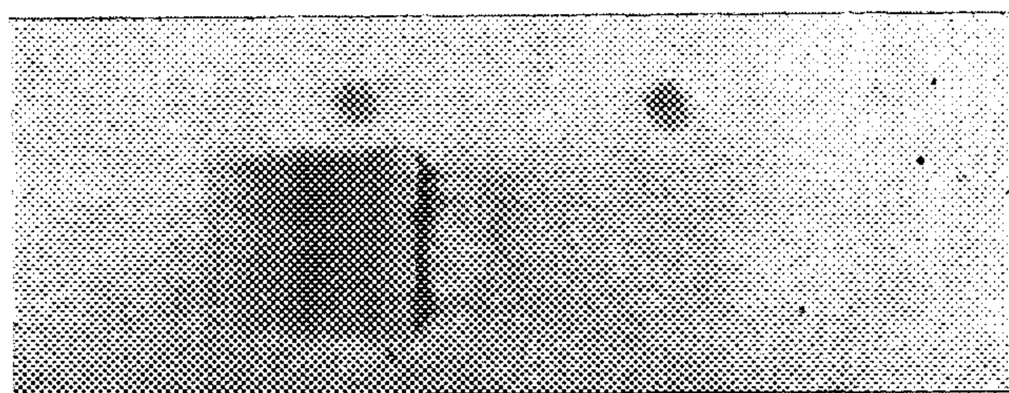
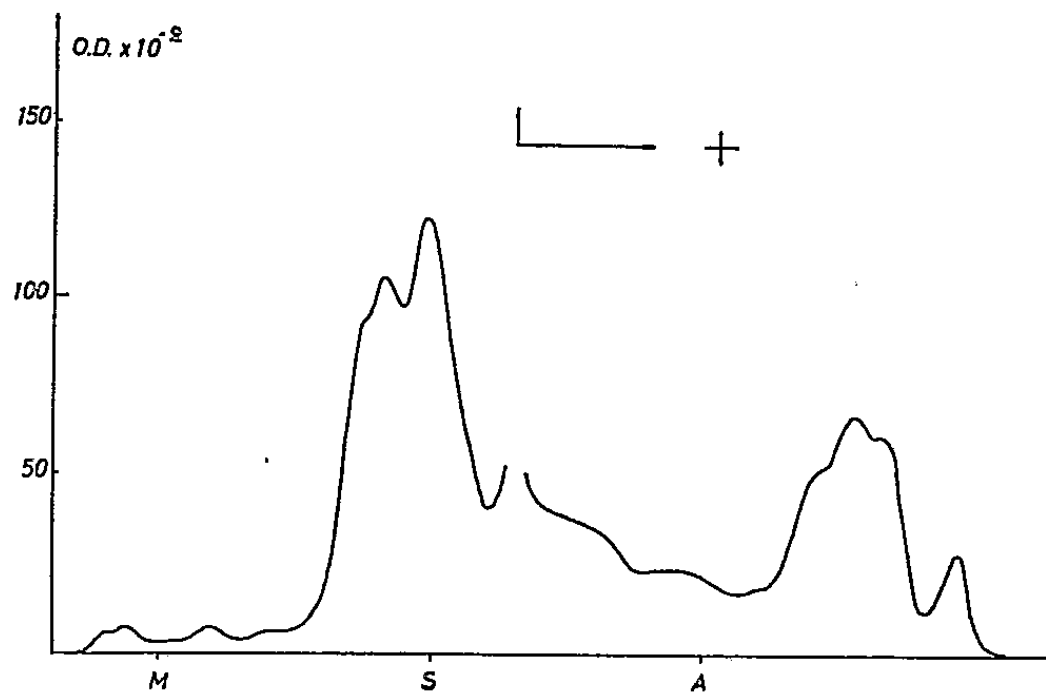


Fig. 1. — Souche Wijnberg.



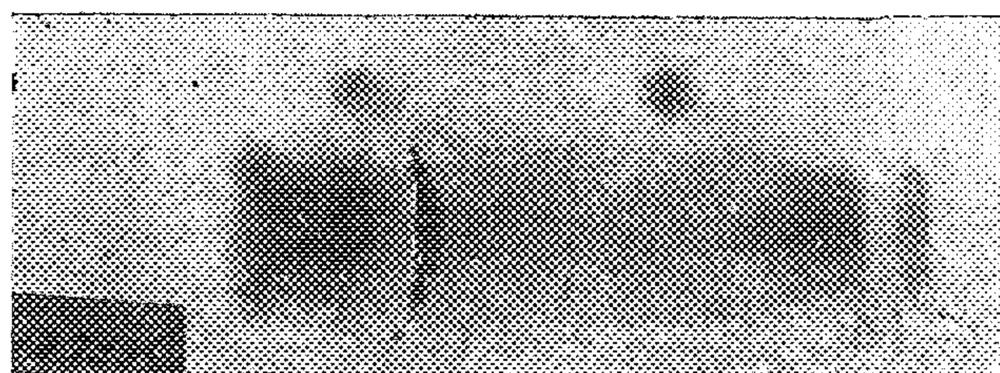


Fig. 2. — Souche Wa Leiden.

Le phérogramme de la souche Wa Leiden (*fig.* 2) est très différent. Ici aussi il y a des fractions importantes dans la zone de la sidérophiline; mais, de plus il y en a deux autres dans celle des pré-albumines.

TABLEAU I. — *Souche Wijnberg.*

m_r	Valeurs relatives %	m_r	Valeurs relatives %	m_r	Valeurs relatives %
0,004	0,4	0,308	17,5	0,741	2,9
0,034	1,6	0,378	29,2	0,786	4,1
0,073	0,8	0,445	13,4	1,035	1,2
0,157	1,6	0,491	10,8	1,335	3,7
0,220	3,3	0,691	6,2	1,472	3,7
0,272	3,3				

Il convient de noter que les éléments qui migrent dans la zone de la sidérophiline, ne sont pas identiques pour les deux souches étudiées; seule celle à m_r de 0,445 semble commune aux deux leptospires.

TABLEAU II. — *Souche Wa Leiden.*

m_r	Valeurs relatives (%)	m_r	Valeurs relatives (%)	m_r	Valeurs relatives (%)
0,057	1,3	0,443	26,9	1,327	25,2
0,178	1,4	0,910	19,7	1,460	3,2
0,332	21,3				

Comme le milieu contient un constituant chimiquement variable, le sérum de lapin, nous avons répété la séparation électrophorétique en utilisant, pour chaque souche, des cultures provenant de lots différents de milieu; la reproductibilité des résultats obtenus avec chaque souche nous autorise à considérer le procédé, appliqué dans les conditions standardisées de notre recherche, comme valable. L'interprétation comporte évidemment la réserve que nous ne connaissons pas le degré de colorabilité par l'amidoschwarz des diverses fractions protéiques. Il nous paraît néanmoins raisonnable d'émettre l'hypothèse que l'image électrophorétique particulière à chacune des souches reflète la mosaïque biochimique de ses constituants.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) Travail effectué avec l'aide du Fonds National de la Recherche Scientifique.

(2) N. VAN DER WALLE, *Ann. Soc. Belge Méd. Trop.*, 18, 1938, p. 313.

(3) R. J. WIEME, *Studies on agar-gel electrophoresis*, A. R. S. C. I. A., Bruxelles, 1959.

(*Laboratoire des Spirochétoses et Laboratoire de Biochimie de l'Institut de Médecine tropicale d'Anvers.*)

VIROLOGIE. — *Obtention de souches non hémagglutinantes de Myxovirus.* Note (*) de MM. **Louis Colobert** et **Robert Fontanges**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La propriété d'hémagglutiner est donnée pour un caractère essentiel des *Myxovirus*. Comme ces derniers possèdent d'autre part des propriétés neuraminidasiques ([1]), on admet généralement que l'hémagglutination traduit l'affinité de l'enzyme pour son substrat et que l'élution ultérieure du virus adsorbé sur les hématies est la conséquence de l'altération du substrat sous l'action enzymatique du virus. Cependant, nous avons pu obtenir à partir des virus A et B de la grippe et du virus *Sendaï* ([2]) (*Myxovirus parainfluenzæ I*), des souches dénuées de toute capacité de fixation sur les hématies; cette caractéristique va de pair avec l'acquisition d'un pouvoir hémolytique, ou avec l'intensification de celui-ci.

Ordinairement les liquides allantoïques d'embryons infectés par le virus *Sendaï* sont légèrement hémolytiques en même temps qu'hémagglutinants. Or, lorsqu'on inocule par voie allantoïque à des embryons de 10 jours, 1/10e de centimètre cube de dilutions variées d'un liquide allantoïque infecté titrant 640 unités Hirst, on constate que les humeurs des embryons ayant reçu le liquide allantoïque pur, ont un titre hémagglutinant nul mais qu'en revanche ils sont devenus extraordinairement hémolytiques. Dès la dilution 10^{-1}, on observe l'hémagglutination, mais au fur et à mesure que la dilution de l'inoculum croît, le rapport entre le titre hémolytique et le titre hémagglutinant décroît (*fig.* 1). A partir de 10^{-5} on obtient des liquides allantoïques encore fortement hémagglutinants mais non hémolytiques.

Ces observations vont de pair avec un autre phénomène. Les embryons de poulet qui fournissent les liquides hémolytiques non agglutinants sont morts et hémorragiques. De plus, le vitellus est coagulé et prend l'aspect d'un jaune d'œuf cuit dur. Afin de se rendre compte s'il s'agissait là d'un phénomène toxique dû à un inoculum massif, on a titré le pouvoir infectieux de ces liquides hémolytiques non hémagglutinants. Les résultats sont surprenants. Tout d'abord l'inoculation de ces liquides ne provoque en aucun cas la réapparition de propriétés hémagglutinantes dans les liquides embryonnaires quelle que soit la dilution de l'inoculum, mais en revanche elle provoque la mort de l'embryon de poulet, coagule le vitellus et fait apparaître dans les humeurs des propriétés hémolytiques à des titres aussi élevés que celui du liquide allantoïque de départ, et cela même pour des dilutions de l'inoculum aussi élevées que 10^{-9} et 10^{-10}. Il ne peut donc s'agir d'un effet toxique mais bien d'un effet infectieux, d'autant que les

passages en série sont possibles; dans le cas du virus *Sendaï* nous en avons réalisé six pour l'instant.

Ces résultats ont pu être obtenus également avec des virus A et B des grippes humaines qui sont connus cependant pour être dépourvus de propriétés hémolytiques. On les obtient sans difficulté avec le virus B

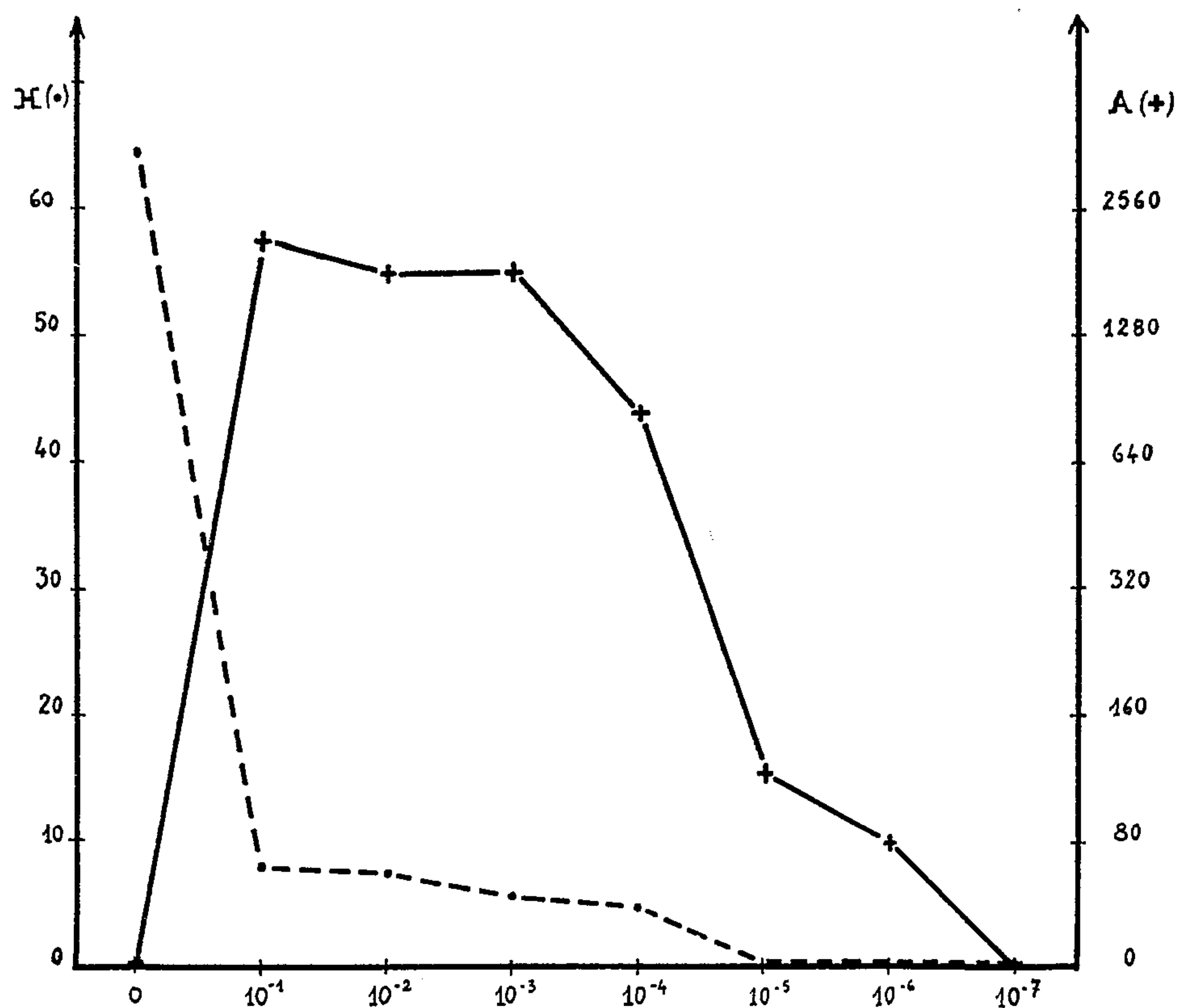


Fig. 1. — Variation du titre hémagglutinant et du titre hémolytique en fonction de la dilution de l'inoculum.

H. Titre hémolytique exprimé en pourcentage d'hématies lysées dans des conditions normalisées.

A. Titre hémagglutinant exprimé en unités Hirst.

(souche *Lee*) et également avec le virus A_2 fraîchement isolé. En revanche, on a échoué jusqu'ici avec la souche PR_8. Avec la souche FM_1, on obtient bien par l'usage d'inoculum massif des embryons morts et des liquides embryonnaires hémorragiques, mais ceux-ci ne sont pas hémolytiques dans les conditions de nos essais.

Si l'on centrifuge les liquides allantoïques hémolytiques, non hémagglutinants mais infectieux (60 000 g, 45 mn) infectés par le virus *Sendaï*, le culot contient le virus car il est hautement infectieux, provoquant la mort des embryons de poulet et la formation de liquides allantoïques hémolytiques non agglutinants. Mais ce culot lui-même n'est plus hémolytique et il demeure non agglutinant.

Le surnageant, lui, est hémolytique, mais il n'est pas hémagglutinant et il n'est pas infectieux. Il apparaît donc que l'hémolyse n'est pas due à l'action directe de la particule infectieuse, mais à la présence d'une substance hémolytique qui n'est pas le virus. Quant à ce dernier, il a perdu toute affinité pour les hématies, il est non agglutinant et non hémolytique. Cependant il contient toujours de la neuraminidase; en effet, si l'on fait agir sur le mucopolysaccharide purifié de la glande sous-maxillaire de bœuf, le liquide allantoïque brut hémolytique et non agglutinant, puis le surnageant, puis le culot de centrifugation, on observe avec ce dernier la libération de l'acide sialique, caractéristique de l'activité enzymatique neuraminidasique commune aux *Myxovirus*, de même qu'avec le liquide brut; en revanche, le surnageant est dénué de cette activité. Il apparaît donc que l'hémolysine et la neuraminidase ne sont pas une même substance; d'autre part, comme l'élément infectieux conserve les propriétés neuraminidasiques alors qu'il ne présente aucune affinité pour les hématies, l'hémagglutine et la neuraminidase ne sont pas non plus une même substance.

L'étude morphologique au microscope électronique permet de constater que les unités infectieuses contenues dans le culot de centrifugation sont différentes de celles contenues dans les liquides agglutinants. Le virus *Sendaï* habituel se présente comme une sphère de 130 à 150 mμ de diamètre environ, aplatie quand les préparations sont faites par simple dessiccation à l'air, entourée d'une sorte d'auréole aplatie. Or, ces éléments ne se rencontrent absolument pas dans les liquides allantoïques hémolytiques, non agglutinants; on n'observe aucune particule dans le surnageant, mais le culot est constitué d'éléments sphériques de 50 mμ de diamètre environ, c'est-à-dire d'un volume environ 10 fois plus faible que le virus habituel.

Conclusions. — Par l'usage d'inoculations massives aux embryons de poulet, on peut obtenir à partir des *Myxovirus* même non hémolytiques, des souches dépourvues de toute activité hémagglutinante. Dans le cas particulier du virus *Sendaï* que nous avons étudié, ces souches non hémagglutinantes conservent cependant les propriétés neuraminidasiques. Elles sont constituées d'éléments sphériques dont le diamètre est environ trois fois plus faible que celui du virion habituel. Ces souches provoquent la formation d'une hémolysine soluble, la mort de l'embryon de poulet et la coagulation du vitellus. Les propriétés infectieuses des *Myxovirus* paraissent donc indépendantes de la capacité d'hémagglutination de ces derniers, qui se présente comme un phénomène contingent, sans rapport avec l'activité neuraminidasique.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) A. GOTTSCHALK, *Advances in Enzymol.*, 20, 1958, p. 135.
(2) C. H. ANDREWES, *Virology*, 8, 1959, p. 129.

(*Laboratoire de Bactériologie de la Section technique de Recherches et d'Études des Services de Santé des Armées, Lyon.*)

SÉROLOGIE. — *Analyse immuno-électrophorétique des constituants du sérum de l'Anguille.* Note (*) de M. **Jean Fine** et Mme **Andrée Drilhon**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'analyse immuno-électrophorétique pratiquée à l'aide d'un sérum de lapin antisérum d'anguille d'avalaison permet de dénombrer sept fractions dans le sérum d'anguille, sans distinction de sexe. Un tel antisérum se montre étroitement spécifique et ne donne pas de réactions croisées avec six espèces de Teleosteens et une espèce de Selacien.

Au cours de travaux antérieurs [1], [2] nous avons précisé la nature électrophorétique des constituants protéiques et lipoprotéiques du sérum de l'anguille.

Dans cette Note, nous étudierons l'analyse immuno-électrophorétique du sérum de l'anguille afin de voir si les fractions séparées par électrophorèse sont homogènes ou hétérogènes du point de vue antigénique.

Dans un premier temps, nous avons préparé chez le Lapin un immun sérum antisérum d'anguille. L'immunisation a été conduite par une série d'injections sous-cutanées d'un mélange à parties égales de sérum d'anguille et de polyvinyl-pyrolidone à 25 % (1 ml d'un tel mélange deux fois par semaine pendant six semaines).

L'antigène injecté dans le mélange était constitué par un mélange homogène de 20 sérums d'anguilles d'avalaison. La voie sous-cutanée a été utilisée à cause de la grande toxicité du sérum d'anguille pour le Lapin (une dose de 0,1 ml de sérum injecté par voie intraveineuse tue le lapin en quelques minutes).

L'antisérum obtenu précipite le sérum d'anguille aussi bien en tubes qu'en diffusion en gélose.

L'immuno-électrophorèse [3] a été pratiquée sur 20 sérums d'anguilles d'avalaison (femelles) et un sérum de pimpenau (mâle).

Cette technique (*fig.* 1) permet de dénombrer sept composants, sous forme de sept lignes de précipitation, par rapport aux composants protéiques du sérum humain :

— la ligne 1, peu intense à une mobilité d'albumine;
— les lignes 2 et 3, une mobilité d'α_1-globuline;
— la ligne 4, une mobilité d'α_2-globulines;
— la ligne 5, une mobilité de β_1-globuline;
— la ligne 7, une mobilité de β_2-globulines.

Une ligne très importante, la ligne 6, plus proche du réservoir d'anticorps à une mobilité assez étendue, à maximum dans la zone β_1 mais débordant en avant sur les α_2 et en arrière sur les β_2-globulines.

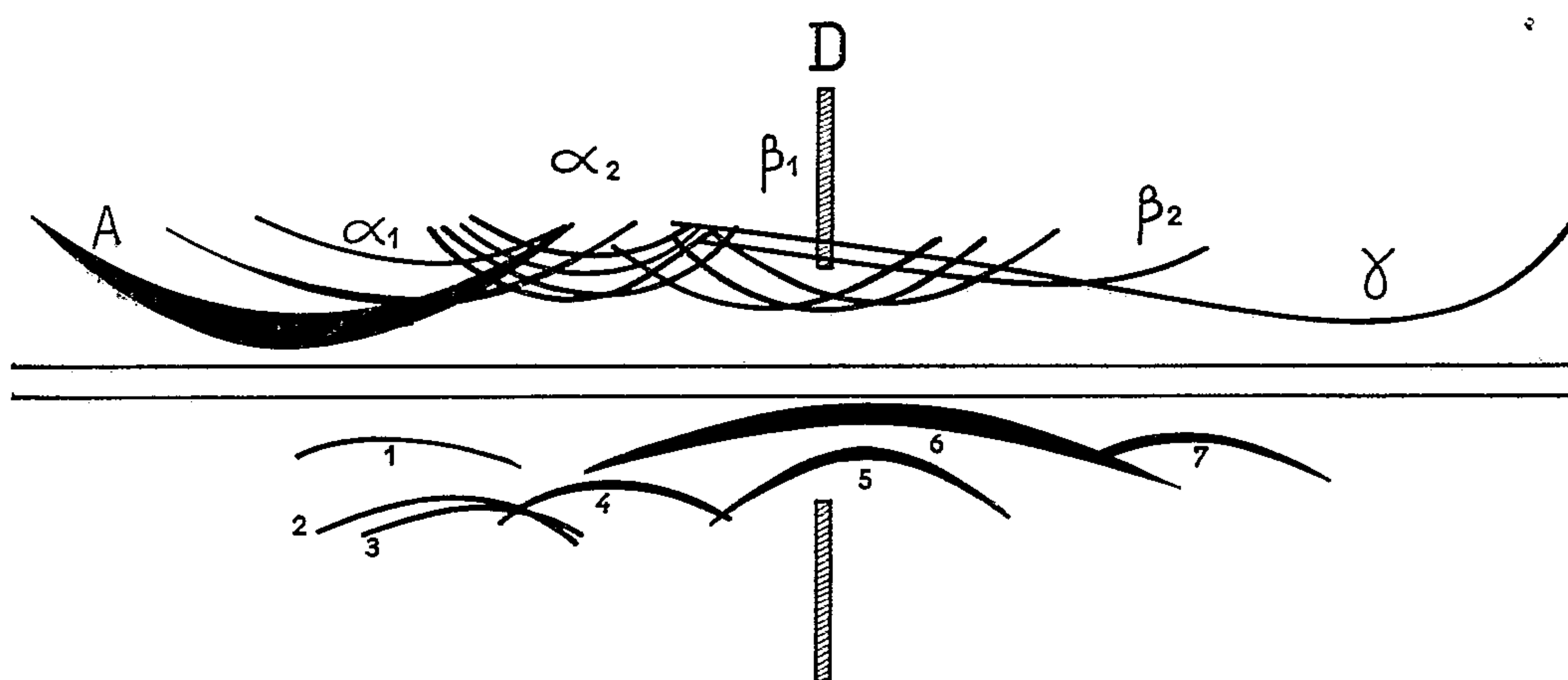
Ces lignes ont été observées aussi bien chez le Pimpeneau que chez l'Anguille d'avalaison et dans les 21 sérums étudiés. Seules des variations d'intensité de ces lignes pouvaient être notées.

L'antisérum utilisé ne donne aucune réaction croisée avec les espèces suivantes : *Conger vulgaris*, *Salmo irideus*, *Acipencer sturio*, *Labrus bergylta*, *Scyllium canicula*.

Discussion. — Par électrophorèse sur papier (1) ou en gélose (2), nous avions pu montrer dans le sérum d'anguille cinq fractions de mobilité différentes et ayant des mobilités comparables :

— la première, à l'albumine humaine;

— la seconde, aux α_1-globulines;



Analyse immuno-électrophorétique : Schématisation comparative des fractions.
En haut : du système sérum humain-sérum de cheval antisérum humain;
En bas : du système sérum d'anguille-sérum de lapin antisérum d'anguille.

— la troisième aux α_2-globulines;

— la quatrième aux β_1-globulines;

— la cinquième aux β_2-globulines.

Aucune protéine dans ce sérum n'avait une mobilité comparable aux γ_2-globulines humaines par électrophorèse sur papier, en gélose ou à travers gel d'amidon.

L'immuno-électrophorèse nous permet de scinder les zones α_1 et β_1, chacune en deux composants d'antigénicité différente.

La variabilité de la zone β_1-β_2 observée en électrophorèse en gélose, invoque de véritables différences individuelles chez les anguilles (on peut rencontrer de 1 à 3 composants de cette zone suivant l'individu considéré), mais cette variabilité ne paraît pas trouver de correspondances dans les fractions 5, 6 et 7 individualisées par immuno-électrophorèse dans les mêmes sérums.

En conclusion, le sérum de l'Anguille étudiée en immuno-électrophorèse, possède sept composants antigéniques correspondant à cinq composants principaux électrophorétiques.

Il faut signaler que l'immunisation d'un mammifère tel que le Lapin par des protéines d'un sérum de poisson peut produire un nombre restreint

d'anticorps étant donné son éloignement zoologique. Ce qui expliquerait la relative pauvreté des composants antigéniques de cette espèce.

Par contre, la structure antigénique des protéines chez les poissons paraît différer d'une espèce à l'autre beaucoup plus que ce n'est le cas chez les mammifères.

Une étude plus détaillée de ce problème sera développée dans un travail ultérieur.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) A. Drilhon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1779; 238, 1954, p. 940.

(2) A. Drilhon, J. M. Fine, J. Uriel et F. Lebourdelles, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1802.

(3) P. Grabar et C. A. Williams, *Bioch. biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193; 17, 1955, p. 67

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 11 avril 1960.)

Présentation par M. *Arnaud Denjoy* de son Ouvrage intitulé : *Équations différentielles périodiques :*

Page 2650, 4e ligne, *au lieu de* sur les voies, *lire* sur les tores.

(*Comptes rendus* du 20 avril 1960.)

Note présentée le 4 avril 1960, de M. *Alexis Lagarde*, Application de la méthode de l'excitation harmonique à la mesure de caractéristiques mécaniques et photoélastiques d'un matériau plastique :

Page 2797, 4e ligne en remontant, *au lieu de* $2\theta|\varepsilon|\operatorname{sgn}\dot{\varepsilon}$, *lire* $\pi\theta|\varepsilon|\operatorname{sgn}\dot{\varepsilon}$.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 MAI 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie de médecine de Turin annonce qu'elle décernera, en 1961, le 3e **PRIX SAINT-VINCENT** pour les sciences médicales de 10 000 000 de lires et invite l'Académie à lui adresser, à ce sujet, des suggestions si elle le juge à propos.

M. **RENÉ GARNIER** fait hommage à l'Académie du tome I : *Cinématique du point et du solide. Composition des mouvements*, de son *Cours de Cinématique*. Quatrième édition revue et augmentée.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **ARNAUD DENJOY** :

GREGORY C. MOISIL. *Teoria algebrică a mecanismelor automate* et *Rapport sur le développement dans la R. P. R. de la Théorie algébrique des mécanismes automatiques.*

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Université de Grenoble. École d'été de physique théorique. Les Houches. *La théorie des gaz neutres et ionisés.*

2° LAURA GUGGENBUHL. 1° *Gergonne, founder of the Annales de mathématiques* et sa traduction en langue française; 2° *Note on the Gergonne point of a triangle;* 3° *International Congress of mathematicians, Edinburgh*, 1958.

3° Bulletin de la Direction des mines et de la géologie (Afrique équatoriale). *Le précambrien du Gabon occidental en Afrique équatoriale française et régions limitrophes*, par JEAN-PIERRE DÉVIGNE (Thèse).

4° *Training in radiological health and safety.* Report of a Committee appointed by the UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY.

5° *Extracts from letters addressed to Professor Henslow by C. Darwin, Esq.* read at a meeting of the CAMBRIDGE PHILOSOPHICAL SOCIETY, 16 November 1835.

6° National food irradiation research program. *Hearings before the joint Committee on atomic energy Congress of the United States.* Eighty-sixth Congress. Second session on National food irradiation research program.. January 14 and 15, 1960. Part I.

7° *Radioisotopes in science and industry.* A special report of the UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. January 1960.

8° Académie des sciences de l'Esthonie. *Materialy VII Sovechtchanija po liouminestsentsii (kristallofosfory). Moskva,* 26 *iounja* — 3 *ioulja* 1958 *g.* (*Matériaux pour la VIIe délibération sur la luminescence*).

ÉLECTIONS, PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **JOHN HASBROUCK VAN VLECK** est élu Correspondant pour la Section de Physique en remplacement de Sir *John Townsend*, décédé, et MM. **HANS STILLE** et **MARCEL ROUBAULT**, Correspondants pour la Section de Géologie en remplacement de M. *Reginald Aldworth Daly*, décédé, et de M. *Léon Moret* élu Membre non résidant.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par la mort de M. *Georges Durand-Viel*, pour la première ligne, M. *André Gougenheim* obtient 40 suffrages contre 3 à M. *André Lemonnier;* il y a 2 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *André Lemonnier* obtient 41 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.................. M. **ANDRÉ GOUGENHEIM.**
En seconde ligne.................... M. **ANDRÉ LEMONNIER.**

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par la mort de M. *Jean Cabannes*, pour la première ligne, M. *Gustave Ribaud* obtient 39 suffrages contre 3 à M. *Jean Lecomte;* il y a 2 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Lecomte* obtient 41 suffrages; il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.................. M. **GUSTAVE RIBAUD.**
En seconde ligne.................... M. **JEAN LECOMTE.**

M. **LOUIS DE BROGLIE** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à l'Observatoire de Paris, le 2 juin 1960, sous les auspices du **COMITÉ NATIONAL FERRIÉ**, à l'occasion des cinquantenaires des premières émissions de signaux radiotélégraphiques permettant la détermination de l'heure et la mesure précise des longitudes, et de la création du grand poste souterrain du Champ de Mars.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Variations d'un tourbillon.* Note (*) de M. Charles Camichel.

Conformément à la Note précédente [1], l'auteur décrit, avec les figures indispensables, les variations du tourbillon produit par l'écoulement de l'eau dans laquelle on met de très petites quantités d'un corps colorant : chlorure d'argent, fluorescéine, sirop d'orgeat et récemment encre de Chine très diluée, ne modifiant pas la viscosité du liquide, afin de rendre visibles des mouvements que l'aluminium ne décèle pas.

Le tourbillon est produit dans l'ouvrage dyssymétrique des Notes précédentes (*fig.* 1).

Observons d'abord les variations d'un seul filet de chlorure, dans un tourbillon produit en eau pure (*fig.* 2). Ce filet est alimenté au moyen d'un tube effilé placé dans le tourbillon en un point convenablement choisi pour décrire, à partir de ce point jusqu'à l'orifice en mince paroi, la partie du tourbillon qu'on désire. On voit, dans la figure 2, une période de 10 s environ des variations de ce filet, au cours de laquelle il change de diamètre.

Dans une autre expérience, nous observons le même filet d'aluminium seul dans une eau pure; on voit (*fig.* 3) et l'on vérifie par des mesures, que ce filet ne varie pas.

Cette dernière expérience montre, avec la plus grande netteté, que les variations dont nous parlons aujourd'hui ne se produisent pas avec l'aluminium mais seulement avec le colorant, et c'est là une remarque importante pour l'interprétation des phénomènes.

La même comparaison du colorant et de l'aluminium doit être faite, quand on emploie, au lieu d'un simple filet, le tourbillon tout entier.

Nous allons donc observer maintenant le tourbillon produit dans l'eau pure, dans laquelle on répand à la main, un très mince filet de colorant, en divers points de la surface libre, à l'amont de la plaque obstacle inclinée (*fig.* 1).

Les filets de colorant ne restent pas indépendants les uns des autres comme ceux d'aluminium, ils sont reliés par une mince couche de colorant, véritable surface immergée. La figure 4 *a-b* représente deux coupes verticales épaisses de 3 cm du même tourbillon obtenues, l'une avec l'aluminium, l'autre avec le colorant. On voit, dans la première, les filets d'alu-

PLAN DE L'INSTALLATION

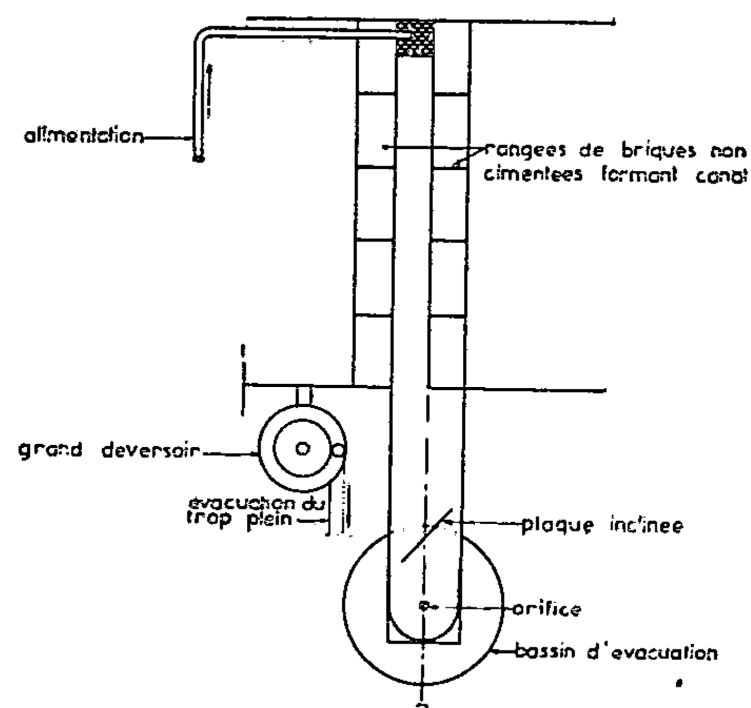


Fig. 1.

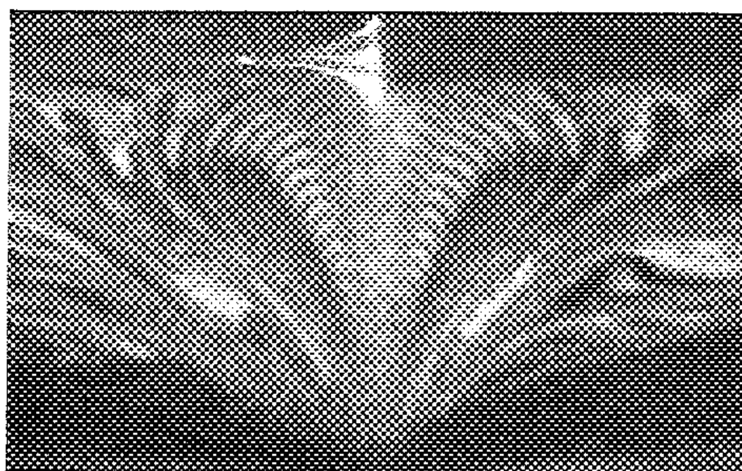


Fig. 12.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Alimentation. P plan de symétrie du système quand les briques du canal d'amenée décalé et la plaque inclinée sont enlevées.

Fig. 2. — Variations d'un filet de chlorure pendant une période d'environ 10 s.

Fig. 3. — Un filet d'aluminium constant.

Fig. 4. — *a.* Coupe verticale épaisse avec aluminium; *b.* Coupe verticale épaisse avec chlorure, on voit les surfaces.

Fig. 5. — *a.* Coupe verticale avec chlorure à comparer avec la figure 6; *b.* Surface libre du même tourbillon avec chlorure. Trace du plan vertical éclairé.

Fig. 6. — Coupe verticale avec aluminium à comparer avec la figure 5 *a*.

Fig. 7. — Coupe verticale avec chlorure dans laquelle une flèche indique le siège du frémissement.

Fig. 8 *a*, *b*, *c*. — Coupe verticale chlorure variations.

Fig. 9. — *a.* Coupe verticale chlorure; *b.* Coupe verticale fluorescéine (identité).

Fig. 10. — *a.* Coupe verticale chlorure; *b.* Coupe verticale orgeat (identité).

Fig. 11. — *a.* Coupe verticale chlorure; *b.* Coupe verticale fluorescéine (identité incomplètement réalisée).

Fig. 12. — Coupe verticale milieu homogène préparé à l'avance avec chlorure.

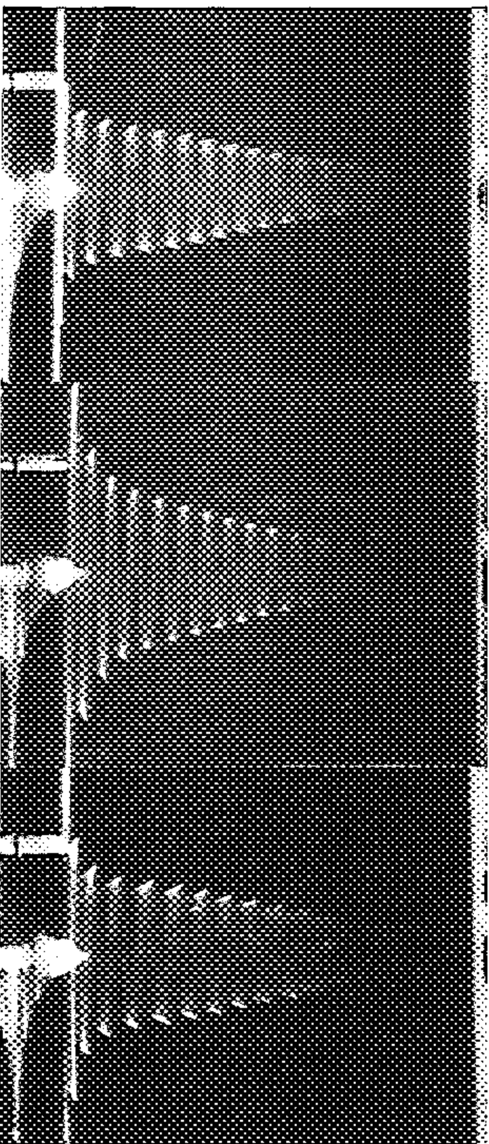


Fig. 2.

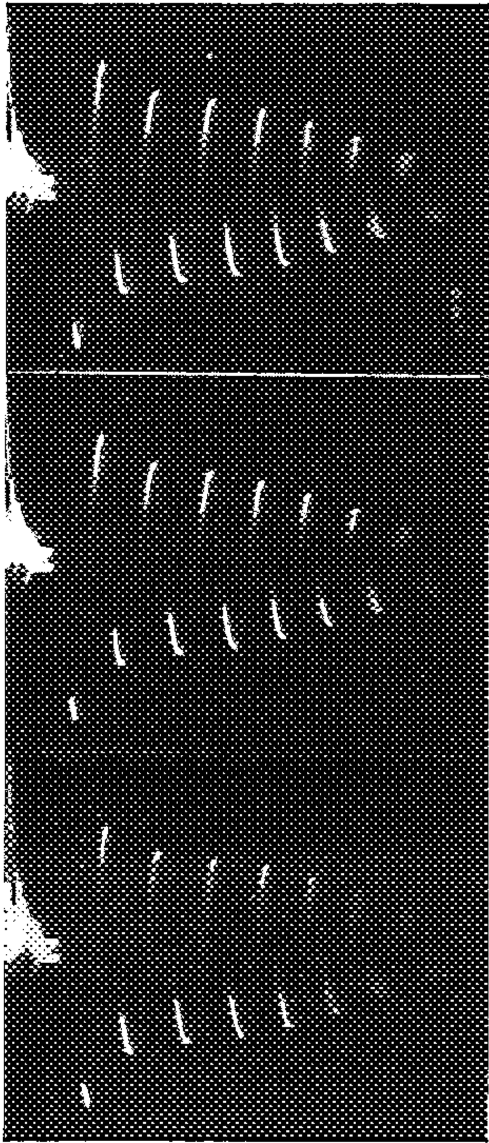


Fig. 3.

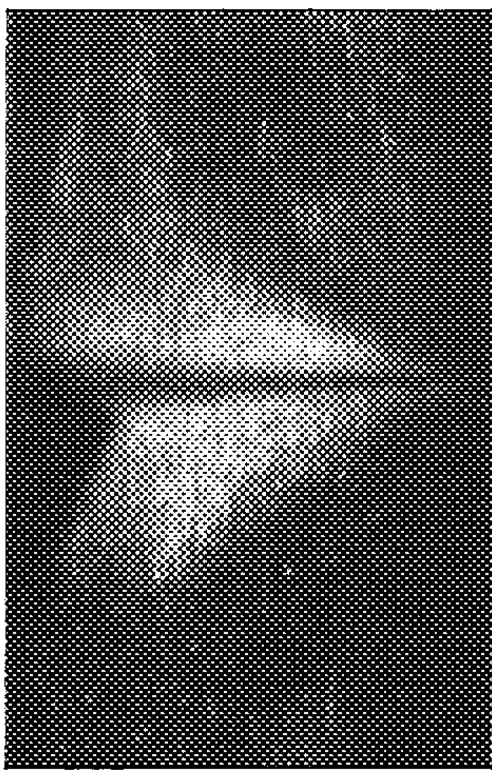


Fig. 4 *a*.



Fig. 4 *b*.

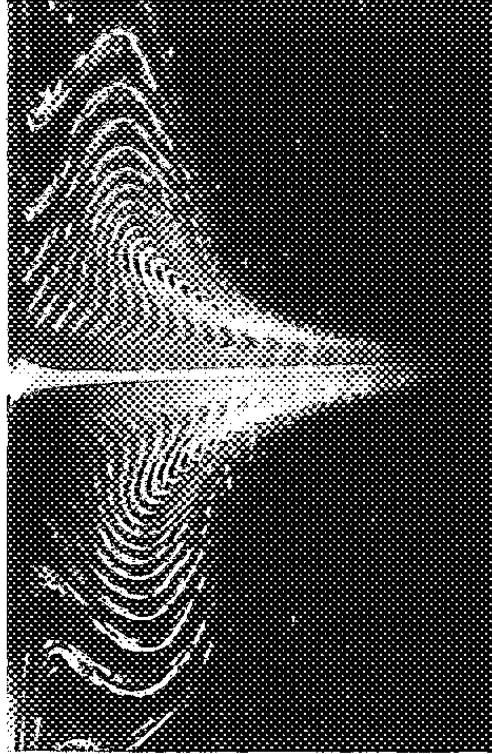


Fig. 5 *a*.

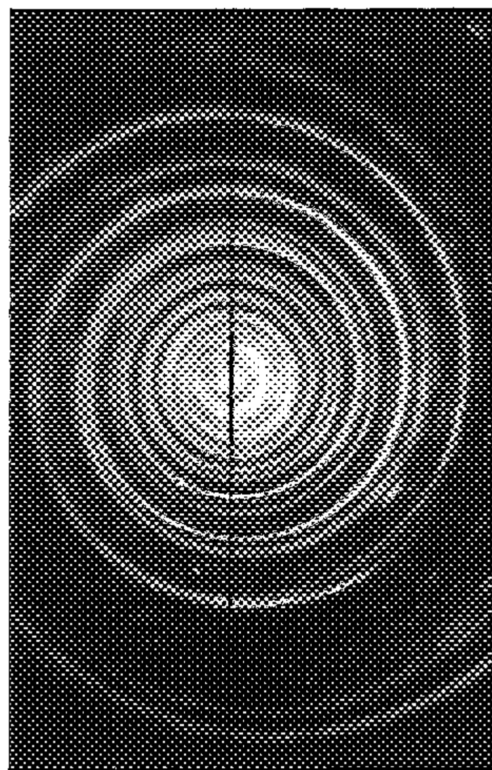


Fig. 5 *b*.

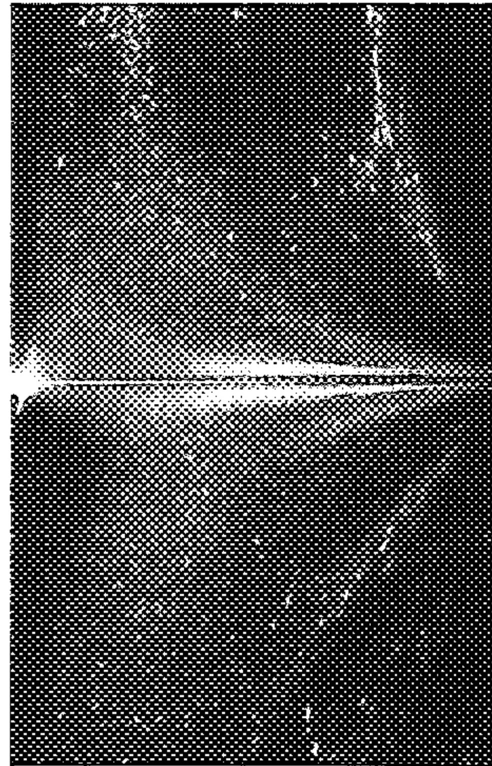


Fig. 6.

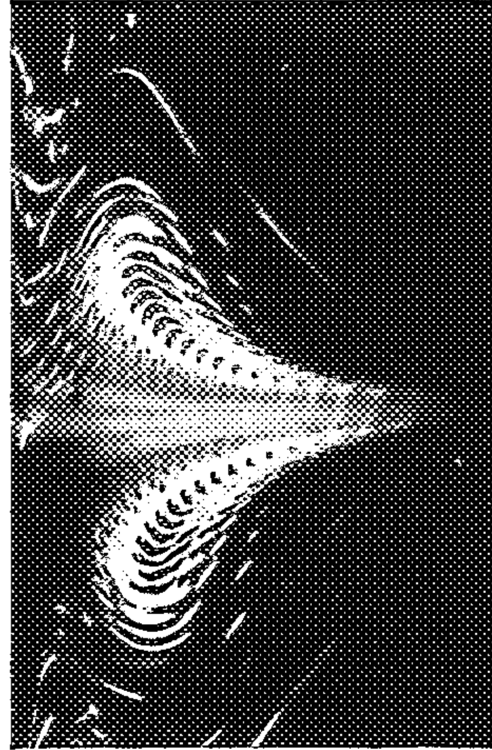
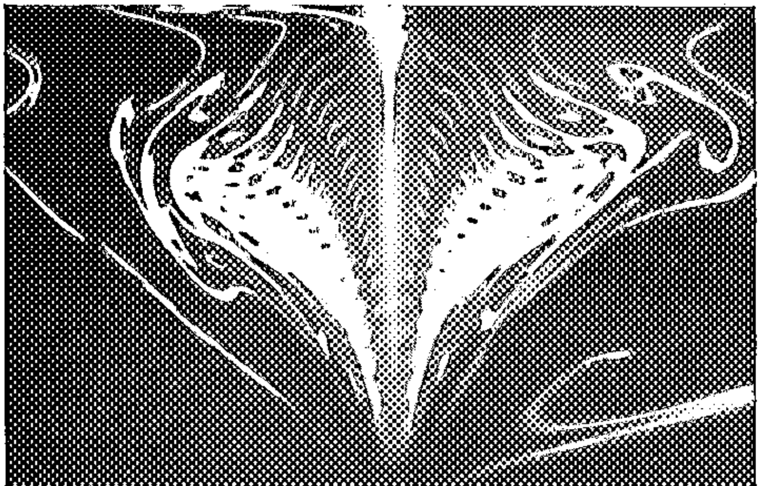
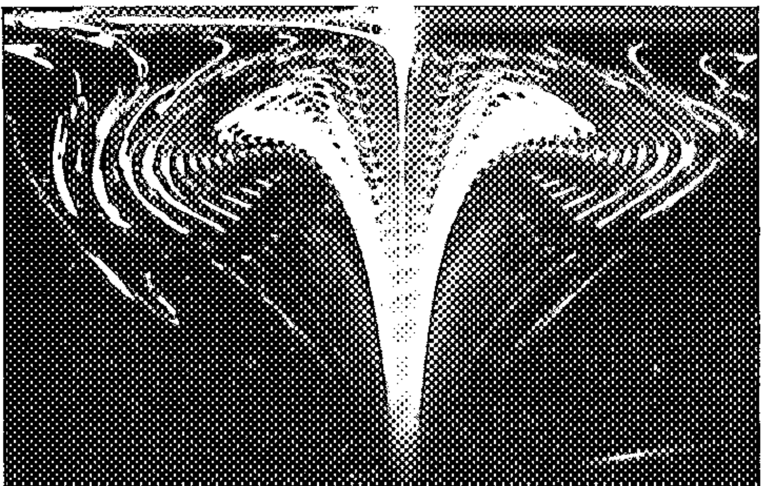


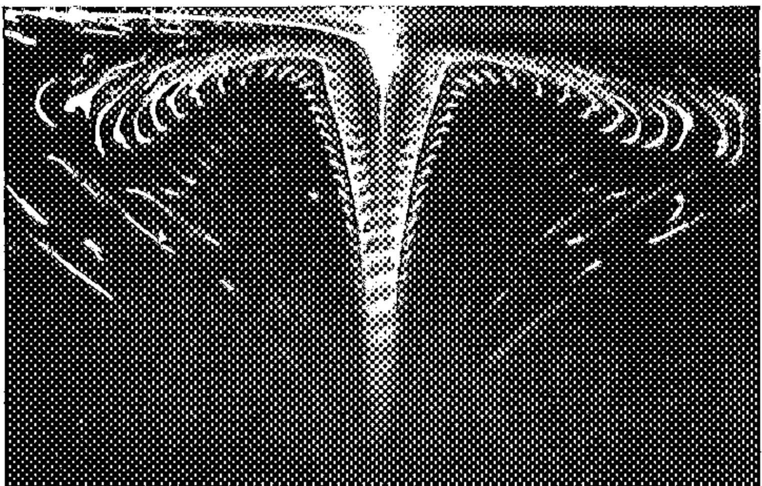
Fig. 7.



a



b



c

Fig. 8.

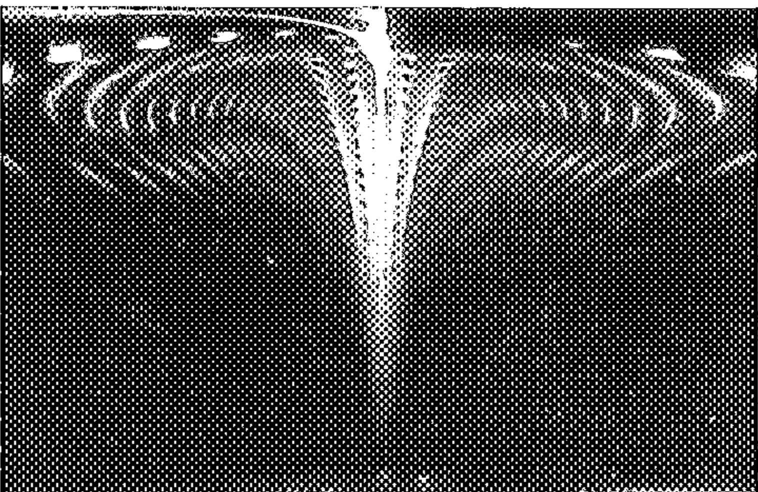


Fig. 9 *a*.

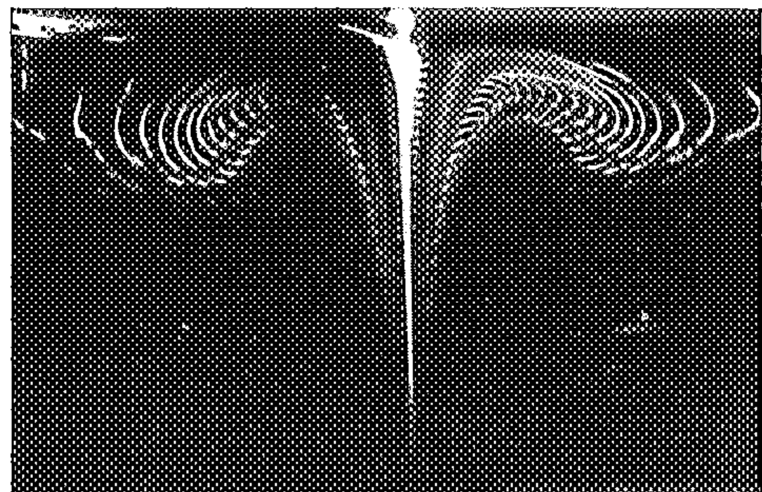


Fig. 10 *a*.

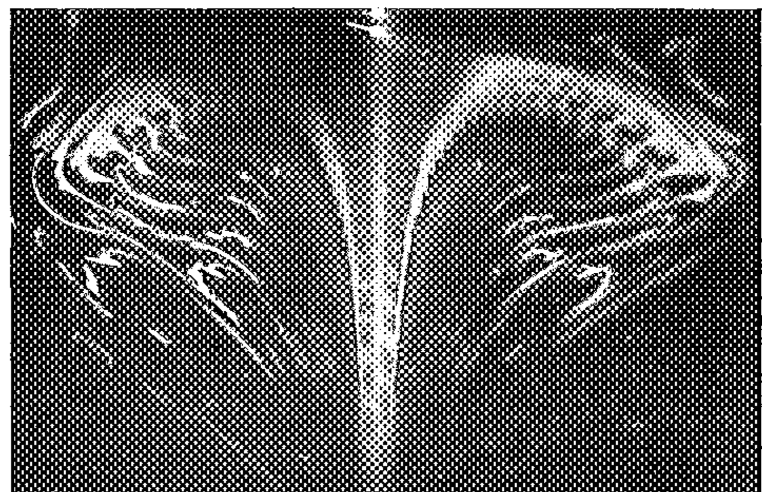


Fig. 11 *a*.

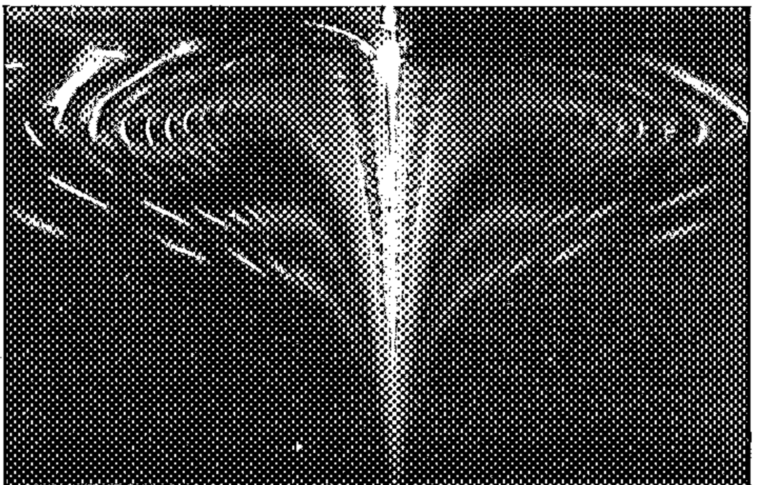


Fig. 9 *b*.

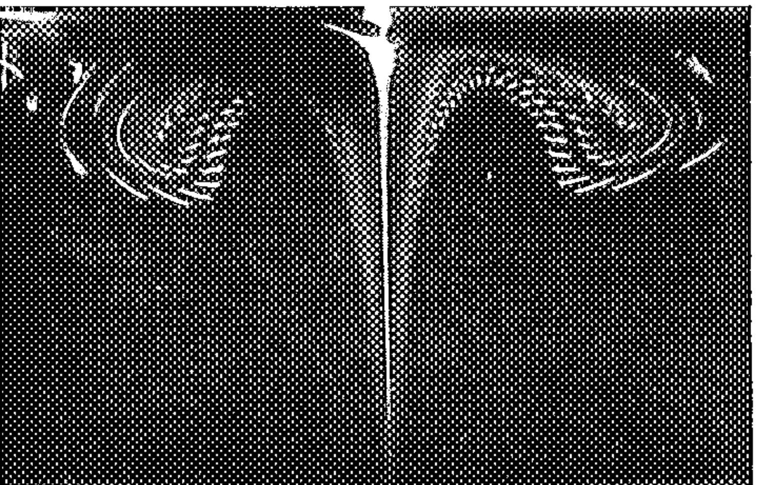


Fig. 10 *b*.

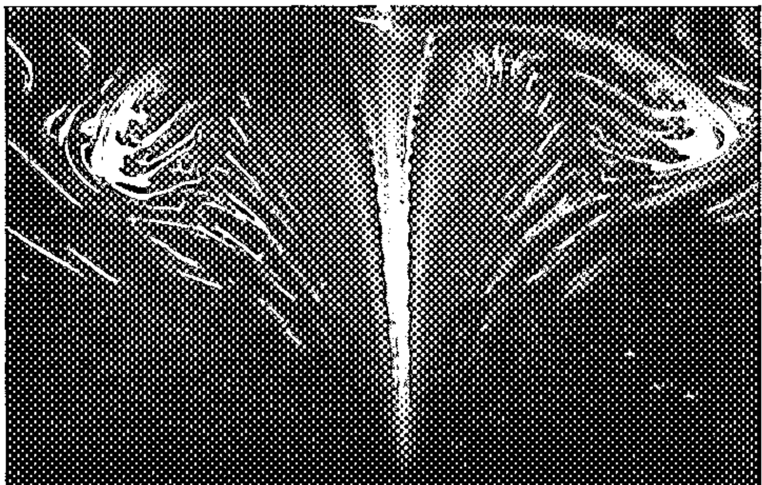


Fig. 11 *b*.

minium indépendants les uns des autres, dans la seconde, les surfaces qui se sont formées.

Dans la coupe verticale mince du tourbillon obtenu avec le colorant, (*fig.* 5*a*) on voit le dessin de l'intersection de ces surfaces par le plan vertical éclairé. C'est sur de pareilles coupes verticales que nous observons les variations du tourbillon. La figure 5*b* représente la surface libre du même tourbillon avec chlorure.

Au contraire, la coupe verticale mince du tourbillon obtenue avec l'aluminium seul (*fig.* 6) ne comprenant que les intersections des filets indépendants les uns des autres avec le plan vertical éclairé, c'est-à-dire des points, ne représente aucun dessin, et il sera par conséquent impossible d'y voir une variation de forme du tourbillon si elle se produit; mais, il suffirait de mesurer le tourbillon à divers moments par la chronophotographie de la surface libre pour constater qu'il reste constant comme nous l'avons déjà fait bien des fois dans les Notes précédentes.

La conclusion est donc la même pour le tourbillon complet que pour le filet seul : les variations ne se manifestent pas avec l'aluminium mais seulement avec le colorant.

Interrompons quelques instants notre exposé pour faire, au moyen des diverses figures, un examen sommaire de la structure du tourbillon comprenant en particulier : le noyau du tourbillon central, la zone de frémissement (*fig.* 7, flèche), les surfaces enroulées 16 fois autour de l'axe dans l'expérience actuelle et dont on compte le nombre de tours, en examinant leurs intersections successives, après chaque tour, avec le plan vertical éclairé et dans les diverses figures, la disposition très intéressante des enrobements du tourbillon central et du tourbillon extérieur [3]. Une partie du tourbillon manque, le colorant n'ayant pas pénétré jusqu'au bas du tourbillon. C'est un défaut que nous tenons à signaler, mais qui n'a pas grande importance dans notre description actuelle; on peut d'ailleurs compléter cet examen avec la figure 12 où la partie manquante figure.

Reprenons notre description. Pour observer correctement les variations, il faut évidemment partir toujours du même tourbillon type qu'on mesure avec l'aluminium seul, au début de chaque expérience, avant de mettre le colorant, pour bien vérifier que le tourbillon est toujours le même.

On réalise donc, à chaque expérience, les mêmes conditions initiales, le bassin étant équipé comme il est indiqué sur la figure 1.

Voici ces conditions : $h = 30$ mm, hauteur de la surface libre au-dessus du plan de l'orifice en mince paroi; $d = 5$ mm, diamètre de l'orifice; $q = 20$ cm^3/s, débit; $t = 10^{\circ},7$.

La température est la seule condition qu'il est difficile de ramener à la même valeur; on se contente d'éliminer les expériences pour lesquelles elle différerait trop de la température moyenne choisie.

Il est d'ailleurs intéressant de savoir avec quelle précision on peut obtenir et reproduire un tourbillon, toujours le même, ayant la même intensité.

Dans nos expériences la précision de la mesure est 1/120.

Les figures 8*a*, *b*, *c*; *fig.* 9*a*, *b*; *fig.* 10*a*, *b*; *fig.* 11*a*, *b*; représentent la coupe verticale du tourbillon obtenu avec le chlorure, à divers moments; on y voit les formes successives que prend le tourbillon au cours des variations.

En prolongeant suffisamment l'observation avec une alimentation convenable, on réalise le cycle des variations. Pour en déterminer la période approximative, on pointe, au cours des variations, sur un chronomètre, une forme caractéristique choisie comme point de repère, et l'on détermine l'époque où elle revient devant l'observateur. Cette période est en moyenne : 1 mn 15 s dans la présente expérience. Dans une autre série d'expériences, on a trouvé en choisissant un autre repère une période de 1 mn 20 s en moyenne. On est frappé de la précision avec laquelle les mêmes formes se reproduisent, au cours des variations, dans les diverses expériences, avec l'un ou l'autre des trois colorants.

Pour le montrer, on photographie, au cours des variations, la coupe verticale du tourbillon obtenu avec l'un des trois colorants à divers moments, quand elle est sur le point de prendre ou qu'elle vient de dépasser la forme caractéristique choisie, qu'on a déjà observée et photographiée avec un premier colorant, qui peut être le même que l'autre ou en différer. Parmi les photographies ainsi obtenues, on choisit celle qui est identique à la première (*fig.* 9*b*, *fig.* 10*b*) ou qui s'en rapproche le plus (*fig.* 11*b*).

C'est ainsi que nous avons obtenu :

fig. 9*a* obtenue avec le chlorure identique à la figure 9*b* obtenue avec la fluorescéine;

fig. 10*a* obtenue avec le chlorure identique à la figure 10*b* obtenue avec l'orgeat;

fig. 11*a* obtenue avec le chlorure diffère de la figure 11*b* obtenue avec la fluorescéine, la coïncidence n'ayant pas été complètement réalisée, etc.

Au lieu de répandre un mince filet de colorant, sur la surface libre avant l'expérience, et pendant l'expérience, on peut opérer avec un milieu coloré homogène préparé à l'avance; les figures obtenues sont nettes, mais moins accusées que les premières. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi le premier procédé. La figure 12 a été obtenue par ce second procédé. Les formes obtenues sont les mêmes que dans le premier cas.

Pour expliquer ces variations qui ne se manifestent pas avec l'aluminium, on peut dire que les particules des trois colorants sont beaucoup plus petites que celles d'aluminium et qu'elles tracent des mouvements eux-mêmes variables comme les mouvements browniens et que l'aluminium est incapable d'enregistrer. L'agglomération des filets (1), la for-

mation des surfaces (*voir* au début de la Note) montrent que ces mouvements ne sont pas exactement des mouvements browniens qui sont, comme on le sait, complètement indépendants du mouvement des particules voisines.

M. Monferran a remarqué que la période des variations d'un seul filet de chlorure change d'un jour à l'autre malgré la réalisation des mêmes conditions initiales.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 30.

(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 620.

(3) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 331.

(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 870.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques dans le cas d'une cheminée déversante avec influence de la hauteur de chute (turbine) et sans pertes de charge. Extension au cas d'un débit d'apport.* Note de M. **Léopold Escande.**

Méthode théorique pour l'étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal en tenant compte de la hauteur de chute et en négligeant les pertes de charge dans le cas d'un récepteur constitué par une turbine avec régulateur qu'il existe ou non un débit d'apport.

Dans une Note récente [1], nous avons étudié ce problème pour un seuil déversant horizontal de cote $A = aZ_*$ au-dessus du niveau statique et de longueur pratiquement infinie, dans le cas d'un récepteur constitué par un simple orifice.

Dans la présente Note, nous considérons le cas d'un récepteur muni d'une turbine avec régulateur dont l'action se traduit par les relations suivantes :

$$\frac{Q'}{Q_0} = 1 - \frac{Z}{H_0}, \qquad u = 1 - \frac{z}{h_0}.$$

En raisonnant comme dans le cas de l'orifice, on obtient aisément l'équation applicable, lorsque la turbine débite, pour un niveau dans la chambre inférieur à celui du seuil :

$$\frac{dz^2}{dt'^2} - \frac{2\pi}{h_0}\frac{dz}{dt'} + 4\pi^2 z = 0.$$

Le discriminant de l'équation caractéristique :

$$r^2 - \frac{2\pi}{h_0} r + 4\pi^2 = 0$$

qui a pour expression

$$\Delta' = \frac{\pi^2}{h_0^2}(1 - 4h_0^2)$$

est toujours négatif puisqu'on a $h_0 > 1$.

Les racines de l'équation caractéristique sont de la forme

$$\alpha \pm j\beta = \frac{\pi}{h_0} \pm j\frac{\pi}{h_0}\sqrt{4h_0^2 - 1},$$

avec

$$\alpha = \frac{\pi}{h_0}, \qquad \beta = \frac{\pi}{h_0}\sqrt{4h_0^2 - 1}.$$

On a donc, pour z, une expression de la forme

$$z = K e^{\alpha t'} \sin(\beta t' + \varphi) = K e^{\frac{\pi t'}{h_0}} \sin\left[\frac{\pi}{h_0}\sqrt{4h_0^2 - 1}\, t' + \varphi\right].$$

Les oscillations, s'il n'y avait pas de seuil déversant, seraient amplifiées,

ce qui était à prévoir, l'absence de pertes de charge rendant infinie la section limite de Thoma relative à la stabilité.

Du fait du déversoir, le problème se pose différemment et les oscillations demeurent finies, à l'intérieur de chaque cycle de manœuvres.

1. Nous partons du moment où le déversement s'achève, la turbine ne débitant pas.

Rien n'est changé au calcul précédent jusqu'à l'instant $t'_1 = t_1/T = 1/4$ où w, négatif, étant maximal en valeur absolue, nous ouvrons instantanément le débit de la turbine, ce qui nous donne les conditions initiales suivantes, pour l'étude de la deuxième phase du mouvement :

$$z = 0, \qquad v = -(a+1).$$

2. En prenant pour nouvelle origine du temps l'instant de cette manœuvre, nous écrirons, comme pour l'orifice :

$$z = \mathrm{K}\, e^{\alpha t'} \sin(\beta t' + \varphi)$$

et le même calcul nous donne

$$z = -\frac{2\pi(a+1)}{\beta} e^{\alpha t'} \sin\beta t',$$

$$v = -\frac{a+1}{\beta} e^{\alpha t'}[\alpha \sin\beta t' + \beta \cos\beta t'],$$

avec les nouvelles valeurs obtenues pour α et β.

Le niveau descend jusqu'à la cote $z = z_m$, correspondant à l'instant où $v = 0$: on trouve, tous calculs faits, pour cet instant et pour z_m des valeurs suivantes :

$$t' = \frac{h_0}{\pi\sqrt{4h_0^2 - 1}} \operatorname{arctg}\left[-\sqrt{4h_0^2 - 1}\right] > 0,$$

$$z_m = -(a+1)\, e^{\frac{-1}{\sqrt{4h_0^2-1}} \operatorname{arctg} \sqrt{4h_0^2-1}}.$$

Compte tenu de l'équation de continuité :

$$w = v + 1 - \frac{z}{h_0},$$

le maximum de w correspond à l'instant t'_2 où l'on a

$$\frac{dw}{dt'} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dt'} - \frac{1}{h_0}\frac{dz}{dt'} = 0.$$

Cette condition donne, tous calculs faits :

$$\operatorname{tg}\beta t'_2 = \frac{2\beta(\alpha h_0 - \pi)}{(\beta^2 - \alpha^2)h_0 + 2\pi\alpha}.$$

Or,

$$\alpha h_0 - \pi = 0.$$

On a donc, comme dans le cas de l'orifice :

$$\operatorname{tg}\beta\, t'_2 = 0 \qquad \text{ou} \qquad \beta\, t'_2 = \pi,$$

l'expression de t'_2 devenant maintenant

$$t'_2 = \frac{\pi}{\beta} = \frac{h_0}{\sqrt{4h_0^2 - 1}}.$$

Les valeurs de z et φ à l'instant t'_2 sont alors, puisque $\sin\beta\, t'_2 = 0$ et $\cos\beta\, t'_2 = -1$:

$$z_2 = 0, \qquad \varphi_2 = (a+1)\, e^{\alpha t'_2} \qquad \text{avec} \quad \alpha\, t'_2 = \frac{\pi}{\sqrt{4h_0^2 - 1}}.$$

On ferme alors la turbine et, puisque $z = 0$, le débit Q_0 s'engouffre dans la chambre d'équilibre en créant une vitesse supplémentaire V_0.

Les conditions initiales, pour l'étude de la troisième phase du mouvement, sont donc :

$$z = 0, \qquad \varphi = (a+1)\, e^{\alpha t'_2} + 1.$$

3. La turbine étant fermée, on se retrouve dans les mêmes conditions que pour l'orifice (mêmes équations générales et mêmes conditions initiales) de telle sorte que les expressions de z et φ restent les mêmes ainsi que celles de $2\pi t'_3$ et de φ_3, du moins tant qu'on n'explicite pas les valeurs de α, β et t'_2 :

$$\sin 2\pi\, t'_3 = \frac{a}{(a+1)\, e^{\alpha t'_2} + 1},$$

$$\varphi_3 = \sqrt{[(a+1)\, e^{\alpha t'_2} + 1]^2 - a^2}.$$

La valeur de $\alpha t'_2$ est donnée maintenant par

$$\alpha\, t'_2 = \frac{\pi}{\sqrt{4h_0^2 - 1}}.$$

4. De la même façon, on voit que la durée du déversement θ et le volume déversé Ω_d sont donnés par les mêmes formules que pour l'orifice, $\alpha t'_2$ ayant maintenant la valeur que nous venons de rappeler.

La même conclusion s'applique au calcul de la durée totale de manœuvre.

5. Si l'on considère le cas où un débit Q_a est directement recueilli par la cheminée d'équilibre, le débit Q_0 du récepteur sous la charge M_0 demeurant inchangé, les seules modifications qui interviennent résultent de l'addition d'un terme constant dans l'équation de continuité.

Éliminé dans les dérivations qui permettent de mettre en évidence les expressions générales de z et de φ, que le récepteur soit alimenté ou non, sans influence sur la détermination des conditions des maximums de $|\varphi|$ qui déclenchent les manœuvres, ce débit d'apport Q_a, comme le montre un examen de détail que nous ne pensons pas nécessaire de reproduire ici,

n'apporte aucune modification aux résultats concernant z, v, θ et Ω_d, son action se limitant à w.

Dans le cas de l'orifice comme dans celui de la turbine, en l'absence de pertes de charge, les résultats obtenus en l'absence de débit d'apport pour l'instant de déclenchement des manœuvres d'ouverture ou de fermeture, pour l'amplitude des oscillations, pour la durée du déversement, pour le volume déversé et pour la durée totale du cycle de manœuvres, demeurent intégralement valables sans modification si une partie, d'ailleurs quelconque, du débit Q_0 est recueillie directement dans la cheminée d'équilibre au lieu de venir du réservoir amont par le canal d'amenée.

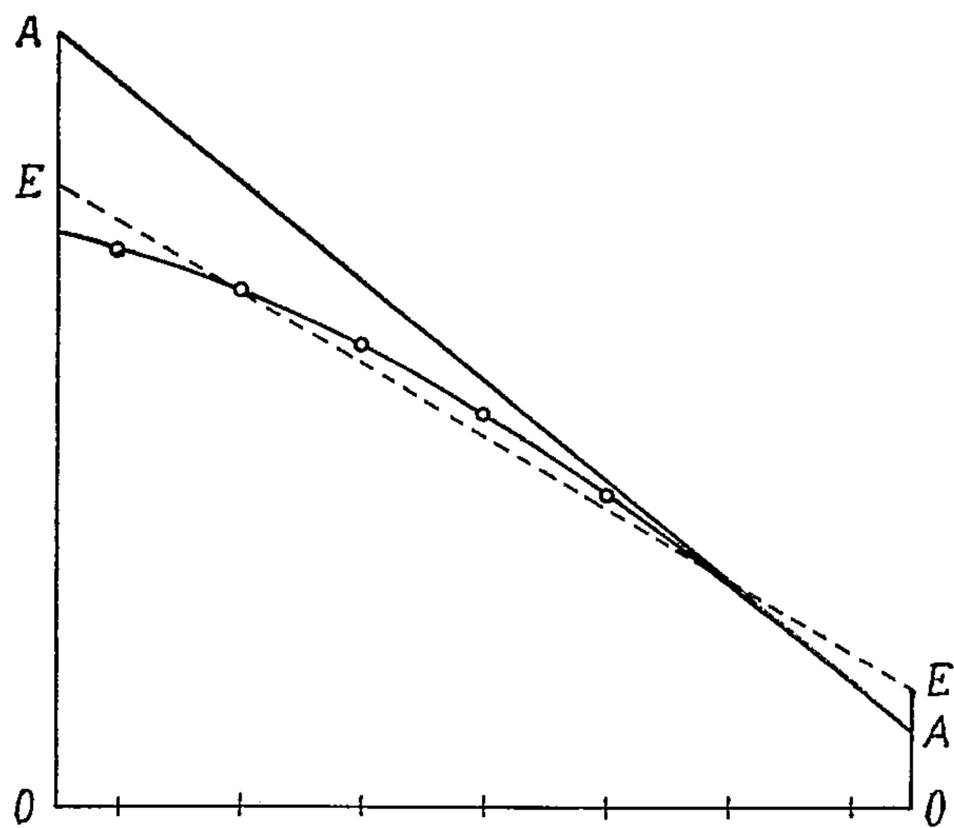
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1801.

MÉCANIQUE. — *Vérification expérimentale de la théorie héréditaire des déformations plastiques.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

L'expérience que j'ai décrite dans ma Note précédente ([1]), expérience effectuée sur une poutre métallique simplement fléchie, appartenait à une série d'essais parmi lesquels nous avons été naturellement conduits à considérer le cas de la traction excentrée.

Voici la documentation d'un de ces essais qui se présente particulièrement significatif au point de vue du but que nous poursuivons : le contrôle des résultats de la théorie héréditaire des déformations plastiques.

La poutre, en cuivre électrolytique écroui — dans la partie centrale de laquelle avaient été pratiquées les fissures longitudinales destinées à rendre possible la mesure directe des déformations plastiques des différentes fibres — était, cette fois, sollicitée par une force parallèle à son axe géométrique.



La loi de la conservation des sections planes est rigoureusement vérifiée; le diagramme des déformations totales sous charge est représenté dans la figure par la droite AA.

Au moment du déchargement, s'annule évidemment la seule partie élastique des déformations. On a pu ainsi vérifier expérimentalement quel aurait été le diagramme des déformations en régime de parfaite élasticité. Ce diagramme est représenté dans la figure par la droite pointillée EE.

En réalisant la coupure des fibres dont j'ai parlé dans la Note précédente, avec la destruction des liens encore existant entre elles, tout état de coaction disparaît et les extensomètres enregistrent les déformations plastiques. Celles-ci sont reportées dans la figure en déduction des déformations totales, et désignées par des petits ronds.

Analytiquement, elles peuvent toujours s'exprimer (en fonction de la distance y de l'axe neutre) par une équation du type

$$\bar{\varepsilon} = K_2 y^2 + K_3 y^3 + K_4 y^4 + \ldots$$

dont les coefficients, dans le cas particulier (et à l'échelle adoptée dans la figure), ont les valeurs

$$K_2 = 0, \qquad K_3 = 0{,}036, \qquad K_4 = 0, \qquad \ldots,$$

On retrouve ainsi, réalisé expérimentalement, l'un des cas que j'avais signalés comme prévoyables dans ma Note sur l'élastoplasticité récemment parue dans *Pontificiæ Academiæ Scientiarum Scripta varia*, n° 19, 1960, p. 96 et 98.

La courbe qu'on vient ainsi de déterminer, rapportée à la fondamentale OO, nous donne la loi de répartition des déformations élastiques effectives, et donc des contraintes.

Son allure et sa position par rapport à la droite EE, étant tout à fait conforme aux conclusions auxquelles nous a conduit la théorie héréditaire des déformations plastiques ([2]), nous autorise à considérer cette théorie comme pleinement confirmée par l'expérience.

(*) Séance du 20 avril 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 260, 1960, p. 2489.

([2]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 376, 561, 840 et 897; 248, 1959, p. 2429 et 3670; 249, 1959, p. 599. *Ann. Inst. Techn. du Bâtiment et des Travaux Publics*, Paris, n° 142, 1959. *Pontificiæ Academiæ Scientiarum Scripta varia*, n° 19, 1960.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur la formation de matrices stochastiques ayant pour valeurs caractéristiques celles d'une matrice donnée.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit $A = (a_{ij})$ une matrice carrée d'ordre n, à éléments réels, dont les valeurs caractéristiques sont de module au plus égal à l'unité. Nous nous proposons d'indiquer un procédé permettant de construire un ensemble de matrices stochastiques d'ordre $n+1$, dont n valeurs caractéristiques sont égales à celles de A.

Considérons la matrice uniligne à n éléments réels positifs

$$\alpha = (\alpha_1\ \alpha_2\ \ldots\ \alpha_n),$$

et formons la matrice

$$A_1 = \begin{pmatrix} A & 0 \\ \alpha & \mu \end{pmatrix}$$

où μ est un scalaire et o la matrice unicolonne à n éléments nuls. La matrice A_1 admet les valeurs caractéristiques de A et la valeur caractéristique μ.

Désignons par C la matrice unicolonne à n lignes dont les éléments sont égaux à l'unité et formons la matrice, évidemment régulière,

$$S = \begin{pmatrix} I & C \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

I étant la matrice unité d'ordre n. Son inverse s'écrit

$$S^{-1} = \begin{pmatrix} I & -C \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Envisageons alors la matrice

$$B = (b_{ij}) = SA_1S^{-1}$$

qui possède les valeurs caractéristiques de A et la valeur caractéristique μ.

Elle s'écrit

$$\begin{bmatrix} a_{11}+\alpha_1 & \ldots & a_{1n}+\alpha_n & \mu-\sum_{k=1}^{n} a_{1k}-\sum_{k=1}^{n}\alpha_k \\ a_{21}+\alpha_1 & \ldots & a_{2n}+\alpha_n & \mu-\sum_{k=1}^{n} a_{2k}-\sum_{k=1}^{n}\alpha_k \\ \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_{n1}+\alpha_1 & \ldots & a_{nn}+\alpha_n & \mu-\sum_{k=1}^{n} a_{nk}-\sum_{k=1}^{n}\alpha_k \\ \alpha_1 & \ldots & \alpha_n & \mu-\sum_{k=1}^{n}\alpha_k \end{bmatrix}$$

Donnons au paramètre μ la valeur *un;* alors

$$\sum_{j=1}^{n+1} b_{ij}=1, \qquad (i=1, 2, \ldots, n+1).$$

Dans ces conditions, si l'on peut déterminer les n nombres réels positifs α_i, de manière que

$$a_{ij}+\alpha_j \geqq 0 \qquad (i, j=1, 2, \ldots, n),$$

$$1-\sum_{k=1}^{n} a_{jk}-\sum_{k=1}^{n}\alpha_k \geqq 0, \qquad (j=1, 2, \ldots n),$$

$$1-\sum_{k=1}^{n}\alpha_k \geqq 0,$$

la matrice B sera une matrice stochastique d'ordre $n+1$ admettant pour valeurs caractéristiques celles de A et la valeur caractéristique $+1$.

THÉORIE DES GROUPES. — *Les groupes quasi libres.*
Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

La notion de groupe quasi libre généralise celle de groupe libre, mais elle conduit à une famille beaucoup plus vaste de groupes dont on peut étudier la structure en leur associant un treillis distributif, modulaire de groupes abéliens possédant un élément nul et un élément universel.

1. Soit G un groupe multiplicatif dont 1 est l'élément neutre. Nous appelons *base* de G tout système *irréductible* A d'éléments générateurs de G, l'irréductibilité étant comprise en ce sens que, quel que soit le sous-ensemble fini A^* de A, il n'existe aucun sous-ensemble B de G, de puissance inférieure à celle de A^* et tel que tout élément de A^* puisse être obtenu par composition finie des éléments de B. On appelle *relation* entre des éléments de A toute égalité de la forme

$$f(a_1, a_2, \ldots, a_k) = 1, \tag{1}$$

dont le premier membre est une composition finie de certains éléments $a_1, a_2, \ldots, a_k$ de la base A et le second membre est l'élément neutre de G; soit ν_i le degré de cette composition par rapport à a_i ($i = 1, 2, \ldots, k$). Les éléments de toute base de G satisfont à certaines relations. Ainsi on a la relation $aa^{-1} = 1$ quel que soit $a \in A$ La relation (1) entre les éléments $a_1, \ldots, a_k$ de A est dite *triviale* si elle est une conséquence des axiomes de groupe. Le groupe G est libre si les éléments de sa base A ne sont liés que par des relations triviales. Nous disons qu'une relation (1) est *quasi triviale* si $f(a_1, \ldots, a_k)$ est de degré nul par rapport à tout élément de la base A, autrement dit si $\nu_i = 0$, $i = 1, 2, \ldots, k$, le degré de f étant par définition nul par rapport à tout élément de l'ensemble $A - \{a_1, \ldots, a_k\}$. Toute relation triviale entre les éléments de A est aussi quasi triviale. Nous disons que le groupe G est *quasi libre* s'il possède une base A dont les éléments ne sont liés que par des relations quasi triviales. Tout groupe libre est quasi libre, mais la réciproque n'est pas vraie et il existe une très grande variété de groupes quasi libres qui ne sont pas libres. En voici des exemples.

1° Soit E un ensemble dénombrable quelconque (par exemple l'ensemble des nombres entiers). Mettons à part un élément quelconque a_0 de G (le nombre 0) et décomposons l'ensemble $E - \{a_0\}$ en la réunion d'une infinité dénombrable d'ensembles dénombrables, disjoints deux à deux.

Soit $E = \bigcup_i E_i$ et soit $E_i = \{\ldots, a^i_{-3}, a^i_{-2}, a^i_{-1}, a^i_{+1}, a^i_{+2}, a^i_{+3}, \ldots\}$, $i = 1, 2, \ldots$. Posons $a_i = (\ldots, a^i_{-3}, a^i_{-2}, a^i_{-1}, a_0, a^i_1\ a^i_2\ a^i_3, \ldots)$, $i = 1, 2, \ldots$. L'ensemble A des cycles infinis a_i engendre un groupe de transformations des éléments de l'ensemble E, dont il forme une base. Les éléments de A

sont liés par une infinité de relations non triviales. En effet, quels que soient les nombres naturels distincts i et j, on a $(a_i a_j a_i^{-1} a_j^{-1})^3 = 1$.

Or, toute relation $f(a_{i_1}, a_{i_2}, \ldots, a_{i_k}) = 1$ entre les éléments de la base considérée de G est nécessairement quasi triviale. En effet, comme deux cycles distincts de A ont en commun un seul élément, si f est de degré ν_j par rapport à a_{i_j}, il existe un entier positif N suffisamment grand et tel que tout élément de $a_n^{i_j}$ de a_{i_j} est transformé par f de la même façon que par $(a_{i_j})^{\nu_j}$, si $|n| > N$. Donc l'égalité $f = 1$ implique que $\nu_j = 0$, $j = 1, 2, \ldots, k$.

2° Plus généralement, quel que soit l'ensemble E, le groupe G de transformations des éléments de E engendré par un système S de transformations de E dont chacune contient au moins un cycle infini, deux transformations distinctes t_1 et t_2 de S jouissant de cette propriété qu'il existe dans t_i un cycle infini C_i ($i = 1, 2$), tel que les deux cycles C_1 et C_2 ont en commun au plus un nombre fini d'éléments, est quasi libre.

Il existe un groupe quasi libre engendré par deux éléments a et b assujettis à la seule condition que a et b^2 sont permutables, alors que a et b ne le sont pas, etc.

La famille des groupes quasi libres est extrêmement riche. On en trouve d'innombrables exemples dans les groupes de transformations.

Nous appelons élément quasi libre d'un groupe quasi libre G tout élément qui fait partie d'une base de G. Tout élément d'un groupe quasi libre n'est pas quasi libre. 1 n'est pas quasi libre. Tout élément quasi libre d'un groupe quasi libre est d'ordre infini. Si le groupe G n'est pas cyclique, quels que soient deux éléments a_i et a_j d'une même base $A = \{a_\alpha\}$ de G, le produit $a_i^k a_j^l$ est d'ordre infini, quels que soient les entiers k et l, différents de zéro.

2. *Le treillis de groupes abéliens associés à un groupe quasi libre.* — Soit G un groupe multiplicatif quasi libre et soit $A = \{a_x\}$ une quelconque de ses bases. Nous allons répartir les éléments de G d'une infinité de façons en classes M et $M^{(n)}$ comme il suit : soit a un élément quelconque de G. Il peut être obtenu par composition finie des éléments de A et il possède un degré fixe ν_α par rapport à tout élément a_α de A, ce degré étant la somme des exposants de a_α dans toute composition finie d'éléments de A qui représente a. Soit n un entier quelconque $\geqq 2$. Nous disons que a est de classe $M\begin{pmatrix} a_\alpha \\ \nu_\alpha \end{pmatrix}_{a_\alpha \in A}$ $\left[M^{(n)}\begin{pmatrix} a_\alpha \\ \mu_\alpha \end{pmatrix}_{a_\alpha \in A}\right.$, où μ_α est le nombre de la suite $0, 1, \ldots, n-1$, tel que $\nu_\alpha \equiv \mu_\alpha \pmod{n}$, quel que soit l'élément a_α de $A\Big]$. Posons encore $M^1\begin{pmatrix} a_\alpha \\ 0 \end{pmatrix}_{a_\alpha \in A} = G$. On répartit ainsi d'une infinité de façons les éléments de G en classes d'égale puissance. Chacune de ces classes est infinie, si G n'est pas abélien et contient, avec tout élément a de G, la classe entière des éléments de G conjugués à a. On peut définir pour les classes M [$M^{(n)}$, $n = 1, 2, 3, \ldots$] une loi de composition commutative, en appe-

lant produit de deux telles classes l'ensemble des éléments de G qu'on peut mettre sous la forme de produit ab d'un élément a de la première de ces classes par un élément b de la seconde. Avec cette loi de composition, les classes $M\binom{a_\alpha}{\nu_\alpha}_{a_\alpha \in A}\left[M^{(n)}\binom{a_\alpha}{\mu_\alpha}_{a_\alpha \in A}, n = 1, 2, 3, \ldots\right]$ forment un groupe abélien $\Gamma\,[\Gamma^{(n)}]$ dont l'élément neutre est la classe nulle $M\binom{a_\alpha}{0}_{a_\alpha \in A}\left[M^n\binom{a_\alpha}{0}_{a_\alpha \in A}\right]$. Toutes ces classes nulles, en tant qu'ensembles d'éléments de G, sont des sous-groupes invariants distincts de ce groupe. Nous disons que les groupes abéliens Γ et $\Gamma^{(n)}$ sont associés au groupe quasi libre G. On peut ordonner partiellement cet ensemble comme suit. Quels que soient les nombres naturels k et l, nous disons que $\Gamma^{(k)} \subseteq \Gamma^{(l)}$ si k est un diviseur de l et nous disons que $\Gamma^{(k)} \subseteq \Gamma$, $k = 1, 2, \ldots$. On définira les opérations binaires de treillis pour l'ensemble T des groupes $\{\Gamma, \Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}, \ldots\}$ comme suit. On appellera intersection de deux groupes $\Gamma^{(k)}$ et $\Gamma^{(l)}$ $[\Gamma^{(a)}$ et $\Gamma]$ le groupe $\Gamma^{D(k,l)}[\Gamma^{(n)}]$ et l'on appellera union de $\Gamma^{(n)}$ et $\Gamma^{(l)}\,[\Gamma^{(k)}$ et $\Gamma]$ le groupe $\Gamma^{m(k,l)}[\Gamma]$, où $D\,(k, l)$ désigne le p. g. c. d. et $m\,(k, l)$, le p. p. c. m. des nombres k et l. Avec ces deux lois de composition, l'ensemble T des groupes abéliens associés à G est un treillis distributif, modulaire dont Γ^1 est l'élément nul et Γ est l'élément universel. On peut utiliser ce treillis pour étudier la structure de G. On démontre sans peine que les classes M et $M^{(n)}$ en lesquelles on a réparti les éléments de G ont un caractère intrinsèque indépendant de la base A de G à partir de laquelle elles ont été définies. La plupart des résultats que nous avons établis pour les groupes libres [1] peuvent être étendus aux groupes quasi libres. En particulier, on peut démontrer que tout groupe quasi libre à base infinie possède une infinité indénombrable de sous-groupes invariants et que, quel que soit le sous-groupe γ d'un des groupes du treillis T, la réunion des éléments de G qui font partie des classes M ou $M^{(n)}$ qui sont les éléments de γ est un sous-groupe invariant de G.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, Paris, 76, 1959, p. 1-58.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les représentations de certains groupes orthogonaux.* Note de M. **Jacques Dixmier**, transmise par M. Gaston Julia.

Soit π une représentation unitaire irréductible du groupe orthogonal pour la forme $x_1^2 + \ldots + x_{n-1}^2 - x_n^2$. La restriction de π au sous-groupe SO $(n - 1)$ contient au plus 1 fois chaque représentation irréductible de ce sous-groupe. Pour $n = 5$, ceci permet de rendre rigoureuse la recherche des représentations unitaires irréductibles du groupe de De Sitter [1].

1. Le mot « représentation » sera pris au sens « représentation continue dans un espace de Banach complexe ». Rappelons qu'une représentation topologiquement irréductible d'un groupe compact est de dimension finie, et que la notion de représentation complètement irréductible [2] contient celle de représentation unitaire topologiquement irréductible dans un espace hilbertien.

Soient G un groupe de Lie réel connexe semi-simple admettant une représentation linéaire fidèle, K un sous-groupe compact maximal, $G = HNK$ une décomposition d'Iwasawa de G [3], M la composante connexe du centralisateur de H dans K. Rappelons que K, H, N, M sont déterminés à un automorphisme intérieur près de G, et que HNM est un sous-groupe fermé de G.

Théorème 1. — *Soient ρ une représentation irréductible de* K, *et p un entier tel que toute représentation irréductible de* M *soit contenue au plus p fois dans* $\rho \mid M$ (restriction de ρ à M). *Alors ρ est contenue au plus p fois dans la restriction à* K *de toute représentation complètement irréductible de* G.

Lorsque G est complexe, M est un tore maximal de K, et l'on retrouve le théorème 3 de [SF]. Notre démonstration imite celle de [SF].

2. Un lemme. Soient T un groupe topologique, T′ un sous-groupe. Pour toute représentation σ' de T′ dans un espace de dimension finie V′, soit $\sigma = \mathrm{Ind}\, \sigma'$ la représentation de T induite par σ' au sens suivant : l'espace V de σ est l'espace des applications continues $\theta : T \to V'$ telles que $\theta(t' t) = \sigma'(t')\, \theta(t)$ pour $t' \in T'$, $t \in T$; et l'on pose $(\sigma(t)\, \theta)(t_1) = \theta(t_1 t)$ pour $t, t_1 \in T$ [4]. Alors *toute représentation irréductible π de dimension finie de* T *est contenue dans une représentation de la forme* Ind σ', *où σ' est une représentation irréductible de dimension finie de* T′. En effet, soient W l'espace de π, σ' une représentation irréductible de T′ quotient de $\pi \mid T'$, V′ l'espace de σ', ω l'application canonique $W \to V'$, et V l'espace de $\sigma = \mathrm{Ind}\, \sigma'$. Pour tout $a \in W$, soit $\theta_a : T \to V'$ définie par $\theta_a(t) = \omega(\pi(t)\, a)$. On vérifie aussitôt que $\theta_a \in V$ et que $a \to \theta_a$ est un isomorphisme du T-module W sur un sous-T-module de V.

3. *Démonstration du théorème* 1. — Le lemme précédent, et le lemme 5 de [SF] montrent que les représentations de G de la forme $\sigma = \mathrm{Ind}\, \sigma'$,

où σ' est une représentation irréductible de HNM dans un espace V' de dimension finie, constituent un système complet de représentations de G. L'espace V de σ s'identifie à l'espace des applications continues η : $K \rightarrow V'$ telles que $\eta(mk) = \sigma'(m)\eta(k)$ pour $m \in M$, $k \in K$; et l'on a $(\sigma(k)\eta)(k_1) = \eta(k_1 k)$ pour k, $k_1 \in K$; donc $\sigma | K$ est la représentation de K induite par $\sigma' | M$. Or σ' est scalaire sur HN, donc $\sigma' | M$ est irréductible ([RI], p. 186). Donc (réciprocité de Frobenius dans le cas compact) $\sigma | K$ contient ρ autant de fois que $\rho | M$ contient σ', donc au plus p fois. Il suffit alors d'appliquer le lemme 4 de [SF].

4. Considérons le groupe des automorphismes de R^n, $n \geq 3$, conservant $x_1^2 + \ldots + x_{n-1}^2 + x_n^2$ (resp. $x_1^2 + \ldots + x_{n-1}^2 - x_n^2$). Soit SO (n) [resp. SO' (n)] la composante connexe de ce groupe. Le groupe

$$SO(n) \cap SO'(n) = SO(n-1)$$

est un sous-groupe compact maximal de SO' (n).

THÉORÈME 2. — *Une représentation irréductible de* SO $(n-1)$ *est contenue au plus* 1 *fois dans la restriction à* SO $(n-1)$ *de toute représentation complètement irréductible de* SO (n) *ou* SO' (n) ([5]).

Soient $\mathfrak{g}_n$, $\mathfrak{g}'_n$ les algèbres de Lie de SO (n), SO' (n). Il existe des groupes G_n, G'_n localement isomorphes à SO (n), SO' (n), et tels que : *a.* toute représentation de dimension finie de $\mathfrak{g}_n$ (resp. $\mathfrak{g}'_n$) s'étend à G_n (resp. G'_n); *b.* G_n (resp. G'_n) est un recouvrement d'ordre 2 de SO (n) [resp. SO' (n)] [c'est même le groupe de recouvrement universel, sauf dans le cas de SO' (3)]. Soit F_n (resp. F'_n) l'image réciproque de SO $(n-1)$ dans G_n (resp. G'_n); c'est un sous-groupe fermé connexe de G_n (resp. G'_n), et F'_n est compact maximal dans G'_n; les algèbres de Lie $\mathfrak{f}_n$, $\mathfrak{f}'_n$ de F_n, F'_n s'identifient à l'algèbre de Lie de SO $(n-1)$. Donc $F'_n \approx G_{n-1}$. Considérons les assertions suivantes :

A_n (resp. A'_n) : une représentation irréductible de F_n (resp. F'_n) est contenue au plus 1 fois dans la restriction à F_n (resp. F'_n) d'une représentation complètement irréductible de G_n (resp. G'_n).

B_n (resp. B'_n) : une représentation irréductible de dimension finie de $\mathfrak{f}_n$ (resp. $\mathfrak{f}'_n$) est contenue au plus 1 fois dans la restriction à $\mathfrak{f}_n$ (resp. $\mathfrak{f}'_n$) de toute représentation irréductible de $\mathfrak{g}_n$ (resp. $\mathfrak{g}'_n$).

Les assertions A_n, A'_n contiennent le théorème 2. On connaît A'_3, qui résulte d'ailleurs du théorème 1 appliqué à G'_3 (car le groupe K est alors abélien). Il nous suffit donc de prouver que $A'_n \Rightarrow B'_n \Rightarrow B_n \Rightarrow A_n \Rightarrow A'_{n+1}$. Or $A'_n \Rightarrow B'_n$ et $B_n \Rightarrow A_n$ sont clairs, et $B'_n \Rightarrow B_n$ s'obtient par le « unitary trick » de Weyl. Comme G'_{n+1} admet une représentation linéaire fidèle (spinorielle), on peut appliquer le théorème 1 avec $G = G'_{n+1}$, $K = F'_{n+1} \approx G_n$. Dans une décomposition d'Iwasawa de SO' $(n+1)$, on peut prendre pour sous-groupe abélien les rotations hyperboliques conservant $x_1, \ldots, x_{n-1}$; son centralisateur dans SO (n) est SO $(n-1)$. Donc dans une décom-

position d'Iwasawa $G'_{n+1} = HNK$ de G'_{n+1}, on peut choisir H de façon que le centralisateur de H dans K ait pour algèbre de Lie $\mathfrak{k}'_{n-1}$. Ainsi, le couple (K, M) relatif à $G = G'_{n-1}$ est isomorphe au couple (G_n, F_n). D'après le théorème 1, $A_n \Rightarrow A'_{n+1}$.

(1) L. H. THOMAS, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 113.

(2) R. GODEMENT, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 73, 1952, p. 496. Cité [SF] dans la suite.

(3) F. BRUHAT, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 84, 1956, p. 97. Cité [RI] dans la suite. On utilise les notations des pages 182-186.

(4) V n'est pas toujours un espace de Banach, mais le sera dans l'application du lemme faite plus loin.

(5) Soit ν la représentation (irréductible) de SO (n) dans l'espace des polynomes harmoniques de degré k à n variables. B. Kostant a déterminé explicitement les composantes irréductibles de $\nu \mid$ SO (n — 1), d'où le théorème 2 dans ce cas. D'autre part, B. Kostant m'a fait remarquer que la méthode employée ici s'applique à la situation analogue dans le cas unitaire.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *T-structures sur les variétés différentiables.* Note (*) de M. **Gilles Legrand**, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition des T-structures. Connexions infinitésimales associées. Définition et propriétés de la classe de cohomologie caractéristique. Étude du cas réel.

1. Nous dirons qu'une variété différentiable V_m est munie d'une T-*structure* si l'on a défini sur elle un champ différentiable S de n-plans tangents complexes. Au point $x \in V_m$, nous désignerons par T_x l'espace vectoriel tangent à V_m, par T_x^c son complexifié et par S_x le sous-espace de T_x^c qui appartient au champ S ($\dim S_x = n \leq m$).

Une base de S_x sera appelée une S-*base* relative à x. Une base de T_x^c dont les n premiers vecteurs constituent une S-base sera dite *adaptée* à la T-structure (S).

Soit $H(m, n; C)$ le sous-groupe de $GL(m, C)$ constitué par les matrices régulières (A_j^i) telles que $A_\alpha^A = 0$ (i et tout indice minuscule latin $= 1, \ldots, m$; α et tout indice grec $= 1, \ldots, n$; A et tout indice majuscule latin $= n+1, \ldots, m$). L'ensemble $E_S(V_m)$ [resp. $\hat{E}_S(V_m)$] des S-bases (resp. bases adaptées) relatives aux différents points de V_m admet une structure naturelle d'espace fibré principal de base V_m, de groupe structural $GL(n, C)$ [resp. $H(m, n; C)$].

Nous dirons que deux T-structures (S_1) et (S_2) données sur V_m sont *supplémentaires* si, en chaque point x, $S_{1,x}$ et $S_{2,x}$ sont deux sous-espaces supplémentaires de T_x^c. La donnée de deux T-structures supplémentaires revient à celle d'une Π-structure [1]; nous dirons que celle-ci est *subordonnée* à chacune des T-structures (S_1) et (S_2). Étant donné une T-structure, il existe toujours une Π-structure subordonnée.

2. Nous appellerons S-*connexion* (resp. Ŝ-*connexion*) toute connexion infinitésimale sur $E_S(V_m)$ [resp. $\hat{E}_S(V_m)$]. Une Ŝ-connexion détermine canoniquement une connexion linéaire complexe [au sens de [2]] avec laquelle nous l'identifierons. Inversement, donnons-nous une connexion linéaire complexe, définie localement par rapport à des bases adaptées par (ω_j^i), où ω_j^i est une forme de Pfaff locale à valeurs complexes; (ω_α^A) définit sur $\hat{E}_S(V_m)$ une 1-forme tensorielle, dont la nullité est la condition nécessaire et suffisante pour que la connexion puisse être identifiée à une Ŝ-connexion. Nous dirons brièvement d'une telle connexion linéaire qu'elle est *permise* pour la T-structure (S) [3]. En particulier, toute Π-connexion [au sens de [1]] relative à une Π-structure subordonnée à la T-structure (S) est permise.

Une connexion linéaire permise (ω_j^i) *induit* une S-connexion (ω_β^α). Inversement, on peut toujours trouver une connexion linéaire permise induisant une S-connexion donnée.

3. La *courbure* d'une S-connexion (ω^α_β) est la 2-forme tensorielle (Ω^α_β) sur $E_S(V_m)$, à valeurs dans l'algèbre de Lie de GL (n, C), de type « représentation adjointe », définie par $\Omega^\alpha_\beta = d\omega^\alpha_\beta + \omega^\alpha_\gamma \wedge \omega^\gamma_\beta$. La 2-forme ψ, à valeurs complexes, définie sur V_m par $\psi = \Omega^\alpha_\alpha = d\omega^\alpha_\alpha$ sera appelée la *forme caractéristique* de la S-connexion. C'est une forme fermée, qui possède les propriétés suivantes [*cf.* ([1])] :

THÉORÈME 1. — *Les formes caractéristiques de toutes les* S-*connexions appartiennent à une même classe de cohomologie.*

Cette classe sera appelée *classe caractéristique* de la T-structure (S).

Inversement *toute* 2-*forme fermée appartenant à la classe caractéristique est la forme caractéristique d'une* S-*connexion.* Car, si ψ désigne la forme caractéristique d'une S-connexion donnée (ω^α_β), la S-connexion $(\tilde{\omega}^\alpha_\beta)$ définie par $\tilde{\omega}^\alpha_\beta = \omega^\alpha_\beta + (1/n)\,\delta^\alpha_\beta\varphi$, où φ est une 1-forme arbitraire et δ^α_β le symbole de Kronecker, a pour forme caractéristique $\tilde{\psi} = \psi + d\varphi$.

THÉORÈME 2. — *Les classes caractéristiques de deux* T-*structures supplémentaires sont opposées.*

THÉORÈME 3. — *Pour que la forme caractéristique d'une* S-*connexion soit nulle, il faut et il suffit que le groupe d'holonomie restreint de la connexion soit sous-groupe de* SGL (n, C), *groupe des matrices unimodulaires de* GL (n, C).

Nous dirons qu'un champ S définissant une T-structure est *orientable* si $E_S(V_m)$ admet un sous-espace fibré principal $E^+_S(V_m)$ dont le groupe structural soit le sous-groupe $GL^+(n, C)$ de GL (n, C) constitué par les matrices à déterminant réel positif. Donnons-nous alors sur V_m une métrique riemannienne définie positive. L'ensemble $E_1(V_m)$ des S-bases qui appartiennent à $E^+_S(V_m)$ et qui sont en outre orthonormées pour la métrique constitue un sous-espace fibré principal de $E_S(V_m)$, de groupe structural SU (n). Toute connexion infinitésimale sur $E_1(V_m)$ peut être identifiée à une S-connexion, dont le groupe d'holonomie en tout point de $E_S(V_m)$ est contenu dans SGL (n, C). La classe caractéristique de la T-structure est donc nulle.

Inversement, supposons nulle la classe caractéristique et choisissons une S-connexion dont la forme caractéristique soit nulle (il en existe d'après la réciproque du théorème 1). Supposons de plus V_m simplement connexe. L'ensemble des S-bases déduites d'une S-base z_0 fixée au point $x_0 \in V_m$ par transport le long des divers chemins de V_m issus de x_0, relativement à cette connexion, admet une structure naturelle de sous-espace fibré principal de $E_S(V_m)$, dont le groupe structural (groupe d'holonomie de la connexion en z_0) est sous-groupe de SGL (n, C), donc sous-groupe de $GL^+(n, C)$. On en déduit que le champ S est orientable.

Nous énoncerons :

THÉORÈME 4. — *Pour que la classe caractéristique d'une* T-*structure* (S) *définie sur une variété différentiable* V_m *soit nulle, il suffit que le champ* S *soit orientable. Cette condition est nécessaire si* V_m *est simplement connexe.*

4. Nous supposons maintenant que V_m est munie d'une T-structure

réelle, c'est-à-dire que l'on a défini sur elle un champ différentiable S de n-plans tangents réels. On peut alors reprendre ce qui précède en n'introduisant que des éléments réels (bases, connexions linéaires, formes, classes de cohomologie). En particulier, les formes caractéristiques des S-connexions réelles sont des formes réelles, qui satisfont aux théorèmes 1 et 3 [où l'on remplace GL (n, C) par GL (n, R)].

Donnons-nous de plus sur V_m une structure de variété proprement riemannienne (métrique définie positive) et une connexion linéaire *euclidienne* relativement à cette structure, c'est-à-dire [suivant la terminologie de ([2])] telle que la différentielle absolue du tenseur métrique (g_{ij}) soit nulle. (Ω^i_j) étant la forme de courbure de la connexion, les composantes covariantes $\Omega_{ij} = g_{ih}\,\Omega^h_j$ sont alors antisymétriques. Si la connexion est en outre permise pour la T-structure, les composantes $(\Omega^{\lambda}_{\alpha})$ relatives à une base adaptée sont nulles. On en déduit, en désignant par $(g'^{\alpha\beta})$ la matrice inverse de $(g_{\alpha\beta})$,

$$\Omega^{\alpha}_{\alpha} = g'^{\alpha\beta} g_{\beta\gamma}\,\Omega^{\gamma}_{\alpha} = g'^{\alpha\beta}\,\Omega_{\beta\alpha} = -g'^{\beta\alpha}\,\Omega_{\alpha\beta} = 0.$$

THÉORÈME 5. — *Sur une variété proprement riemannienne munie d'une* T-*structure réelle* (S), *pour que la forme caractéristique d'une* S-*connexion soit nulle, il suffit que celle-ci soit induite par une connexion linéaire permise euclidienne.*

Il existe toujours de telles connexions linéaires, par exemple la Π-connexion induite [au sens de ([1])] par la connexion riemannienne, relativement à la Π-structure déterminée par le champ S et le champ orthogonal ([4]). On en déduit :

THÉORÈME 6. — *La classe caractéristique de toute* T-*structure réelle est nulle.*

Ceci est lié à l'orientabilité (au sens du paragraphe 3, où l'on remplace les éléments complexes par des éléments réels) des champs de n-plans tangents réels $(n \leq m)$.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) G. LEGRAND, *Rend. Circ. Mat.*, Palerme, 7 et 8, 1958-1959.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Rome, 1955.

(3) La définition et certaines propriétés des connexions linéaires permises se généralisent lorsqu'on cherche à définir, à partir d'une connexion infinitésimale sur un espace fibré principal $\mathcal{E}$, une connexion infinitésimale sur un sous-espace fibré principal de $\mathcal{E}$.

(4) L'existence d'une connexion linéaire permise euclidienne résulte aussi de A. ARAGNOL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 339. Les S-connexions réelles sont les C-connexions de cet auteur.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Intégration numérique des équations intégro-différentielles du type Volterra.* Note (*) de M. **Pierre Pouzet**, présentée par M. Joseph Pérès.

La similitude du comportement des équations intégrales de seconde espèce du type de Volterra et des équations différentielles ([1]) dans l'avancement d'un pas au moyen de la méthode de Runge Kutta nous conduit à étendre cette méthode d'intégration numérique aux équations intégro-différentielles du type de Volterra :

$$\varphi^{(p)}(x) = \mathrm{F}[x, \varphi(x), \varphi'(x), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x)] + \int_{x_0}^{x} \mathrm{G}[x, s, \varphi(s), \ldots, \varphi^{(p)}(s)]\, ds,$$

où $\varphi, \varphi', \ldots, \varphi^{(p-1)}$ sont données en x_0, F et G étant régulières.

Nous adoptons les notations de la précédente Note conformes à celles de M. Kuntzmann sur les équations différentielles auxquelles nous renverrons ([1]).

L'étude du cas $p = 1$ pour passer de x_0 à $x_0 + h$ au moyen des formules :

pour $\alpha = 1, 2, \ldots, q$:

$$z_\alpha(x_0) = \mathrm{F}[x_0 + \theta_\alpha h, \varphi_\alpha(x_0)] + h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} \mathrm{B}_{\alpha\beta}\mathrm{G}[x_0 + \theta_\alpha h, x_0 + \theta_\beta h, \varphi_\beta(x_0), z_\beta(x_0)],$$

$$\varphi_\alpha(x_0) = \varphi(x_0) + h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} \mathrm{A}_{\alpha\beta} z_\beta(x_0);$$

pour $\alpha = 0$,

$$z_0(x_0) = \mathrm{F}[x_0, \varphi_0(x_0)], \qquad \varphi_0(x_0) = \varphi(x_0),$$

avec

$$\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} \mathrm{A}_{\alpha\beta} = \theta_\alpha, \qquad \sum_{\beta=0}^{\alpha-1} \mathrm{B}_{\alpha\beta} = \theta_\alpha,$$

montre que si l'on choisit $\mathrm{A}_{\alpha\beta} = \mathrm{B}_{\alpha\beta}$ on obtient comme équations déterminant les coefficients, celles qui ont été trouvées pour les équations intégrales et qui traduisent les conditions nécessaires pour que $z_q(x_0)$ et $\varphi_q(x_0)$ soient des approximations d'ordre q de $\varphi'(x_0 + h)$ et $\varphi(x_0 + h)$ respectivement.

Dans le cas général on a les formules d'intégration suivantes :

Pour $r \geqq 0$ et $\alpha = 1, 2, \ldots, q$:

$$\varphi_\alpha^{(p)}(x_r) = \mathrm{F}_r[x_r + \theta_\alpha h, \varphi_\alpha(x_r), \ldots, \varphi_\alpha^{(p-1)}(x_r)] + h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} \mathrm{A}_{\alpha\beta}\mathrm{G}[x_r + \theta_\alpha h, x_r + \theta_\beta h, \varphi_\beta(x_r), \ldots, \varphi_\beta^{(p)}(x_r)],$$

$$\varphi_\alpha^{(p-1)}(x_r) = \varphi_q^{(p-1)}(x_{r-1}) + h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} A_{\alpha\beta}\varphi_\beta^{(p)}(x_r),$$

$$\varphi_\alpha^{(p-2)}(x_r) = \varphi_q^{(p-2)}(x_{r-1}) + h\theta_\alpha\varphi_q^{(p-1)}(x_{r-1}) + \frac{h^2}{2}\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} B_{\alpha\beta}\varphi_\beta^{(p)}(x_r),$$

$$\varphi_\alpha^{(p-3)}(x_r) = \varphi_q^{(p-3)}(x_{r-1}) + h\theta_\alpha\varphi_q^{(p-2)}(x_{r-1}) + \frac{h^2}{2}\theta_\alpha^2\varphi_q^{(p-1)}(x_{r-1}) + \frac{h^3}{3!}\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} C_{\alpha\beta}\varphi_\beta^{(p)}(x_r),$$

$$\varphi_\alpha^{(p-k)}(x_r) = \varphi_q^{(p-k)}(x_{r-1}) + \ldots + \frac{h^{k-1}}{(k-1)!}\theta_\alpha^{k-1}\varphi_q^{(p-1)}(x_{r-1}) + \frac{h^k}{k!}\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} H_{\alpha\beta}^{(k)}\varphi_\beta^{(p)}(x_r) \qquad (k=4, 5, \ldots, p),$$

avec

$$\varphi_0^{(p-k)}(x_r) = \varphi_q^{(p-k)}(x_{r-1}) \quad \text{pour } k=0, 1, \ldots, p \quad \text{et} \quad r \geqq 1;$$

$$\varphi_0^{(p-k)}(x_0) = \varphi_q^{(p-k)}(x_{-1}) = \varphi^{(p-k)}(x_0) \quad \text{pour } k=1, \ldots, p;$$

$$\varphi_0^{(p)}(x_0) = F[x_0, \ldots, \varphi^{(p-1)}(x_0)]$$

où F_r est définie par

$$F_r[x, \varphi, \ldots, \varphi^{(p-1)}] = F[x, \varphi, \ldots, \varphi^{(p-1)}] + h\sum_{j=0}^{r-1}\sum_{\beta=0}^{q'} B_\beta G[x, x_j+\theta_\beta h, \varphi_\beta(x_j), \ldots, \varphi_\beta^{(p)}(x_j)] \quad \text{pour } r \geqq 1$$

et

$$F_0[x, \varphi, \ldots, \varphi^{(p-1)}] = F[x, \varphi, \ldots, \varphi^{(p-1)}].$$

Les équations déterminant θ_α, $A_{\alpha\beta}$, $B_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}^{(k)}$ et les discussions relatives à l'optimisation des formules sont les mêmes que pour les équations différentielles. q' et B_β sont déterminés comme il a été dit dans la précédente Note.

Dans ces conditions, $\varphi_q^{(p)}(x_r)$, $\varphi_q^{(p-1)}(x_r)$ sont des approximations d'ordre q de $\varphi^{(p)}(x_r+h)$, $\varphi^{(p-1)}(x_r+h)$, respectivement, $\varphi_q^{(p-k)}(x_r)$ étant une approximation d'ordre $\leqq q+k-1$ de $\varphi^{(p-k)}(x_r+h)$ $(k=2, 3, \ldots, p)$.

(*) Séance du 4 avril 1960.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3101.

PROGRAMMES LINÉAIRES. — *Recherches concernant la résolution des problèmes de programmation linéaire.* Note de M. **Maurice Peuchot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette méthode de résolution des programmes linéaires le cheminement du point programme est guidé par un potentiel logarithmique.

Position du problème. — On sait que la recherche de la solution optimale d'un problème de programmation linéaire peut s'interpréter géométriquement par la recherche d'un sommet d'un polyèdre de l'espace à n dimensions E^n.

Soient H_i les hyperplans formant ce polyèdre. Les relations définissant le programme linéaire sont alors, en explicitant par rapport aux variables d'écart :

$$(1) \qquad x_i = b_i + \overrightarrow{\text{grad}\,H_i}.\vec{X} \qquad (i = 1, \ldots, n+m);$$

où $b_i = 0$, $\overrightarrow{\text{grad}\,H_i} = e_k$ si $i \leqq n$, X un point de E^n $\left(\{\vec{e}_k\}\right.$ référentiel unitaire de E^n); X est une solution si l'on a $x_i \geqq 0$, quel que soit i. C'est, de plus, la solution optimale si

$$(2) \qquad \Omega = \overrightarrow{\text{grad}\,H_{n+m+1}}.\vec{X}$$

et maximale ou minimale, H_{n+m+1} étant la fonction de préférence.

Si $i \leqq n$, les relations (1) définissent les hyperplans de coordonnées.

Si $i > n$, les H_i sont alors des « contraintes » du problème.

Le domaine $\mathcal{D}$. — Chacune des relations $x_i > 0$ définit une région Δ_i de E^n. On définit alors le domaine ouvert $\mathcal{D}$:

$$\mathcal{D} = \bigcap_{i=1}^{n+m} \Delta_i.$$

$\mathcal{D}$ est alors le domaine des solutions acceptables : si $X \in \mathcal{D}$, les x_i sont tous positifs.

Le domaine $\mathcal{D}$, qui est aussi défini par les relations (1), possède une propriété utile. Soit en effet un point $X \in \Delta_r$ par exemple. Alors le point Y, obtenu par la translation

$$\vec{Y} = \vec{X} + \lambda\,\overrightarrow{\text{grad}\,H_r} \qquad (\lambda > 0)$$

appartient encore à Δr.

On a, en effet,

$$y_r = b_r + \overrightarrow{\text{grad}\,H_r}\left(\vec{X} + \lambda\,\overrightarrow{\text{grad}\,H_r}\right)$$

ou encore

$$y_r = x_r + \lambda A^2$$

et, par conséquent,

$$y_r > 0.$$

On peut donc énoncer : les gradients des hyperplans H_i sont orientés vers l'intérieur de $\mathcal{D}$.

Description de la méthode. — Soit $\overrightarrow{X^t}$ une solution acceptable, et soit H'_{n+m+1} l'hyperplan parallèle à H_{n+m+1} et tel que

$$\varepsilon = -\Omega^t + \overrightarrow{\operatorname{grad} H_{n+m+1}} \cdot \overrightarrow{X}$$

ε étant très petit par rapport à l'unité et positif. C'est en quelque sorte la variable d'écart du point X par rapport à la nouvelle contrainte considérée. ε étant positif, nous avons vu que X appartient alors au domaine

$$\mathcal{D}_p = \mathcal{D} \cap \Delta^t_{n+m+1}.$$

Le domaine $\mathcal{D}_p$ contient un point infiniment voisin du sommet optimal car $\overrightarrow{\operatorname{grad} H_{n+m+1}}$ est le sens d'optimisation de Ω.

Considérons alors le potentiel logarithmique proposé par le Professeur Ragnar Frisch dans sa méthode du double gradient :

$$P = \sum_i^{n+m+1} \log x_i.$$

Par X^t passe une surface équipotentielle d'équation : $P^t = P$.

Il existe alors un point M_p de $\mathcal{D}_p$ où le potentiel défini est maximal.

Nous atteindrons ce point par l'algorithme suivant :

$$\overrightarrow{\Pi^t} = \overrightarrow{\operatorname{grad}_{x^t} P^t}.$$

Le potentiel P varie suivant $\overrightarrow{\Pi^t}$ selon la formule

$$P(\zeta) = \sum_i \log(x_i^t + \zeta \Pi_i^t).$$

Il est maximal sur le support de $\overrightarrow{\Pi^t}$ au point ζ_0 tel que

$$\frac{dP(\zeta)}{d\zeta} = 0,$$

équation qu'on sait résoudre facilement.

La racine ζ_0 de cette équation nous fournira le point

$$\overrightarrow{X^{t+1}} = \overrightarrow{X^t} + \zeta_0 \overrightarrow{\Pi^t},$$

d'où $\overrightarrow{\Pi^{t+1}}$, etc.

Le champ qui dérive du potentiel s'annule en M_p. Par conséquent, on

pourra approcher M_p d'aussi près qu'on voudra. Il suffira que la relation suivante soit vérifiée,

$$\sum_{1}^{n+m+1} |\Pi_i| \leqq \eta.$$

Soit alors le domaine $\mathcal{D}_{p+1} \subset \mathcal{D}_p$ tel que

$$\mathcal{D}_{p+1} = \mathcal{D} \cap \Delta^{M_p}_{n+m+1}.$$

Nous rechercherons alors le point M_{p+1} de potentiel maximal. On démontre facilement qu'on a

$$\Omega M_{p+1} > \Omega M_p.$$

On peut accélérer la convergence en effectuant le déplacement

$$\vec{X'} = \overrightarrow{M_{p+q}} + \psi\left(\overrightarrow{M_{p+q+1}} - \overrightarrow{M_{p+q}}\right).$$

ψ prenant la plus grande valeur positive possible afin qu'on ait $X' \subset \mathcal{D}$.

L'algorithme qui précède constitue un cycle qu'on répétera autant de fois que nécessaire.

Fin de calcul. — Si petit que soit ε, on aura au $P^{\text{ième}}$ cycle :

$$\Omega M_p > \Omega X'.$$

Cette rupture de monotonie de la fonction de préférence peut servir de test d'arrêt des calculs.

Résultats pratiques. — Cette méthode, programmée sur ordinateurs IBM 704 et IBM 650, a donné des résultats très encourageants pour la quinzaine de problèmes traités.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Extension du principe d'Huygens à un milieu discontinu : le solide considéré comme agrégat d'atomes.* Note (*) de M. **Pierre Boillet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit que dans un solide formé d'atomes dont le rayon d'action est R, les vibrations qui se propagent à l'extérieur d'une surface fermée contenant une source de vibrations sont identiques à celles qu'on obtiendrait en supprimant cette source et en la remplaçant par des sources convenables dites sources secondaires et situées de part et d'autre de cette surface et à une distance de celle-ci inférieure à R.

Onde primaire. — Considérons un solide dont chaque atome n'exerce d'action sur ses voisins que s'ils sont, de lui, à une distance plus petite que R. Si, à partir d'un certain instant jusqu'où les atomes sont restés en repos, on applique des forces extérieures à certains d'entre eux, tous à distance finie, un déplacement de ces atomes se produira bientôt suivi de celui des atomes voisins. Les forces extérieures appliquées sont les sources primaires. L'ensemble des mouvements atomiques qu'elles provoquent (mouvements primaires) est la perturbation primaire. La théorie générale des ondes montre que celles-ci se propagent toujours à vitesse finie. La perturbation engendrée a donc un front d'onde au-delà duquel tous les atomes sont encore au repos et en deçà duquel ils ont amorcé leurs mouvements. Par rapport à deux surfaces fermées σ_i et σ_e ne se coupant pas et enveloppant les sources primaires (*fig.* 1), les trajectoires primaires se classent en neuf catégories suivant la position de départ de l'atome considéré et suivant qu'elles sont entièrement tracées dans la même région que leur origine ou qu'elles traversent une ou deux des surfaces σ_i et σ_e (*fig.* 2).

Nous bornant aux cas où les mouvements primaires sont vibratoires, tous les points des trajectoires sont à distance finie de leur origine. Si σ_i et σ_e sont suffisamment écartées l'une de l'autre, les trajectoires de types I_3, II_3, III_3 de la figure 2 pourront ne pas exister alors que celles de types I_2, II_2, II'_2, III_2 existeront toujours car certains atomes, dans leurs positions normales, sont distants de σ_i et σ_e de moins d'une distance interatomique, alors que les amplitudes des vibrations d'une onde élastique sont en généra plus grandes.

Onde secondaire. — Associée à une perturbation primaire et à deux surfaces σ_i et σ_e définies comme ci-dessus, nous la définissons par trois conditions :

1° Tous les atomes ayant leur position de repos dans la région I y sont maintenus fixes.

2° Aucun atome ne pénètre dans la région I.

3° Les mouvements secondaires dans la région III sont identiques aux mouvements primaires.

Considérant provisoirement les atomes comme des points matériels sans interaction, la figure 2 montre :

— que la condition 1° est toujours réalisable;

— qu'on peut toujours déformer les trajectoires II_2, II_3, III_3 afin de supprimer ce qu'elles avaient dans la région I;

— que toutes les trajectoires ou portions de trajectoires de la région III peuvent exister dans la perturbation secondaire sauf les trajectoires I_3 qu'on a déjà réduites à des points. La perturbation secondaire n'est donc cinématiquement possible que si la perturbation primaire ne présente pas

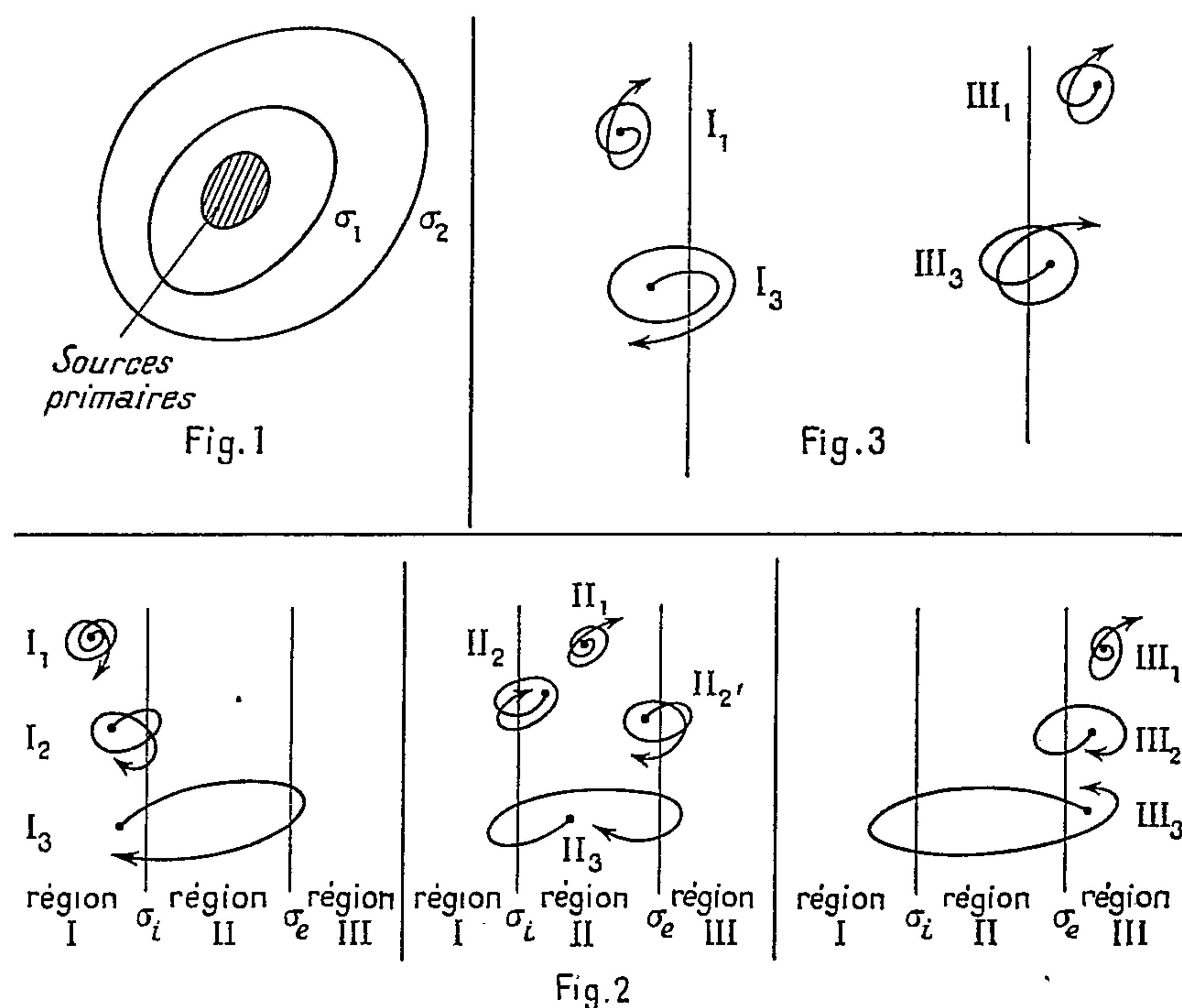


Fig. 2

de trajectoire I_3. S'il en est ainsi, le mouvement secondaire de tout atome i est toujours réalisable moyennant une force extérieure F_i telle que

$$m_i \Gamma_i = \sum_{j \neq i} \psi'_j + F_i,$$

Γ_i, accélération à communiquer à l'atome i;

ψ'_j, force exercée par l'atome j sur l'atome i au cours de leurs mouvements secondaires respectifs.

Il n'y a donc pas, en principe, de restriction dynamique à la possibilité de la perturbation secondaire.

Localisation des forces F_i. — Un atome de la région I et distant de σ_i de plus de R n'agit que sur des atomes tous au repos dans la perturbation secondaire. Pour lui, $\sum_{j \neq i} \psi'_j = 0$ et comme on veut $\Gamma_i = 0$ il faut $F_i = 0$.

Si cet atome est à moins de R de σ_i il peut être soumis à l'action d'atomes qui, dans la région II, ne sont pas dans leur position de repos. On aura alors $\sum_{j\neq i}\psi'_j \neq 0$ et comme il faut encore $\Gamma_i = 0$ on devra avoir $F_i \neq 0$. De même un atome de la région III et distant de σ_e de plus de R n'aura pas besoin de force extérieure parce que tout son voisinage, jusqu'à une distance R de lui, est semblable dans la perturbation secondaire à ce qu'il était dans la perturbation primaire. Cette condition n'étant pas réalisée si l'atome de la région III est à moins de R de σ_e, une force extérieure sera alors nécessaire et il en sera de même pour un atome de la région II. Ainsi, les atomes à soumettre à une force F_i sont situés entre deux surfaces Σ_i et Σ_e qui encadrent σ_i et σ_e en leur restant parallèles à la distance R. Les forces F_i pourront être très grandes si la perturbation secondaire choisie excède les possibilités de déformation élastique du solide, mais pour la discussion théorique faite ici nous n'avons pas à considérer cette objection.

Palliatif au cas d'impossibilité cinématique. — Si l'on rapproche σ_i et σ_e des trajectoires I_3 apparaissent et la perturbation secondaire est alors irréalisable par simple action des forces. Quand σ_i et σ_e sont confondues en une seule surface σ les trajectoires primaires sont de types I_1, I_3 ou III_1, III_3 (*fig.* 3). Pour associer alors une perturbation secondaire à la perturbation primaire, il faut :

Maintenir fixes les atomes dont la position initiale est dans la région I.

Pour tout atome qui décrivait un mouvement I_3, créer un nouvel atome qui effectuera la partie que ce mouvement I_3 présente dans la région III.

Pour tout atome qui décrivait un mouvement III_3 accomplir l'opération inverse : annihiler l'atome chaque fois qu'il est sur le point de traverser σ dans le sens III $\rightarrow$ I et le créer à nouveau dans l'état de mouvement convenable chaque fois que dans le mouvement primaire il traversait σ dans le sens I $\rightarrow$ III.

En outre de cette création et de destruction d'atomes, des forces extérieures devront être appliquées aux atomes situés entre les deux surfaces Σ_i, Σ_e parallèles à σ et à distance R de celle-ci.

La proposition est donc bien établie. Elle est pour le type de solide considéré l'analogue du principe d'Huygens, mais on remarquera que :

Contrairement au principe d'Huygens applicable à un milieu continu, la source secondaire n'est pas une surface, mais une couche d'épaisseur 2R.

(*) Séance du 28 avril 1960.

NAVIGATION AÉRIENNE. — *Étude de divers procédés tendant à l'atténuation du brouillard.* Note (*) de MM. **Pierre-Donatien Cot** et **Roger Serpolay**, présentée par M. Paul Dassault.

L'étude des moyens susceptibles de procurer par temps de brouillard une amélioration de la visibilité suffisante pour permettre le décollage et l'atterrissage des avions est d'une très grande importance en raison du développement toujours croissant du trafic aérien.

Pour préciser les conditions du problème, nous indiquerons que le volume dont l'éclaircissement doit être obtenu pour permettre le maintien du trafic peut être défini systématiquement par la figure 1. Il se compose d'un tronc de pyramide de section rectangulaire — pour la partie située en amont du point de contact de l'aéronef avec la piste (ce point est défini par des faisceaux radioélectriques de guidage) — et d'un parallélépipède rectangle au-delà de ce point. Ce volume, qui peut être réduit au seul parallélépipède quand il s'agit seulement de faciliter le décollage d'aéronefs, est de l'ordre de 3 à 4 millions de mètres cubes.

Dans la suite de cette Note, nous distinguerons les brouillards surfondus des brouillards à température positive qui ont été traités par des méthodes différentes.

Cas des brouillards surfondus. — Des expériences de J. Olivier ([1]) ont montré que la transformation d'un brouillard de gouttelettes surfondues en brouillard constitué de cristaux de glace entraîne une diminution notable de la densité optique du brouillard et, corrélativement, une augmentation de la visibilité. Ce phénomène peut être expliqué par la substitution aux gouttelettes initiales d'éléments généralement plus gros suivant le processus décrit par Bergeron et Findeisen.

Pour parvenir à cette transformation, nous avons utilisé, selon l'idée suggérée par l'un de nous, l'action de la détente d'un gaz liquéfié, généralement le propane.

Au cours de 17 opérations effectuées en janvier et en février 1959 :

— par vent de 1 à 4 m/s, de grands volumes de brouillard surfondu ont pu être transformés en brouillard de cristaux de glace. L'importance de ces volumes dépend des conditions de propagation et de diffusion de ces cristaux. Les estimations de l'altitude maximale atteinte par les cristaux à la verticale d'un point d'observation situé sous le vent d'un point d'émission de propane indiquent des valeurs de 8 à 10 % de la distance entre ces deux points;

— à des distances suffisantes du point d'émission, de l'ordre de 400 à 500 m, la densité optique a été réduite au cours de toutes les expériences réalisées, dans un rapport de 1/2 à 1/3, *quelle que soit la densité initiale du brouillard traité* et la visibilité a pris des valeurs de l'ordre de deux à trois

fois supérieures aux valeurs initiales, conformément à la loi de Koschmieder;

— la transformation des brouillards surfondus en brouillard de cristaux de glace est possible si la température du nuage est inférieure à — 1° C, voire — 0,5° C.

Cas des brouillards à température positive. — Nous n'avons pas retenu divers procédés, proposés par de nombreux auteurs (projections de sel ou d'eau salée, action des ultrasons, électrisation, etc.) qui n'ont pas donné jusqu'à présent de résultats utilisables. Nous avons par contre expérimenté les procédés thermiques, dont l'efficacité est plus sûre puisqu'une élévation de 1,5 à 2° C au-dessus de la température initiale d'un brouillard suffit à vaporiser complètement l'eau condensée de ce brouillard.

Parmi ces procédés thermiques, nous avons éliminé le système militaire FIDO à flammes nues, dont les inconvénients sont évidents. Nous avons renoncé également à l'émission d'air chaud par des souffleries *ad hoc*, selon l'idée émise par P. Lepez (2).

Il apparaît en effet que la manière employée pour diffuser l'apport de calories joue un rôle très important, étant donné que le vent, si faible soit-il, entraîne l'air chaud émis à vitesse faible (voire nulle dans le système FIDO) et que les phénomènes de convection contrarient l'étalement horizontal de l'air chaud. Aussi avons-nous retenu comme particulièrement intéressante l'idée, proposée à l'origine par J. Bertin, d'utiliser l'énergie thermique produite par le souffle d'échappement doué d'une grande vitesse et d'une haute température, d'un moteur d'aéronef à turbo-réaction.

Nous avons employé à cet effet un moteur de construction française dont l'axe se trouve à une hauteur de 1,3 m au-dessus du sol. Le jet gazeux, dont l'opacité propre est pratiquement négligeable, a une vitesse d'environ 500 m/s et une température de 500° C à la sortie de la tuyère.

Au cours d'expériences conduites par temps clair, on a pu enregistrer des gains de température atteignant 12° C à 100 m de distance de la tuyère, sur l'axe du jet, qui est éventuellement dévié par le vent ambiant, ce gain diminuant de part et d'autre de l'axe pour s'abaisser à 2° à une cinquantaine de mètres de l'axe. Ces résultats encourageants permettent de penser que ce dispositif doit conduire à des développements utiles. C'est ce qu'ont confirmé diverses expériences réalisées par temps de brouillard, qui ont montré que la portée horizontale utile était de l'ordre de 200 m, tandis qu'en altitude, le gain d'atmosphère éclaircie pouvait, à cette distance, atteindre 20 à 30 m. Les expériences qui vont suivre permettront d'étudier les effets de la conjugaison de plusieurs sources de gaz chaud.

(*) Séance du 4 avril 1960.

(1) *Bull. Obs. Puy-de-Dôme*, 1956, p. 4-6.

(2) P. Lepez, *Courrier des Établissements NEU*, n° 16, mars 1952.

(Pierre D. Cot, *Aéroport de Paris*, 291, *boulevard Raspail, Paris*, 14e;
R. Serpolay, *Institut et Observatoire de Physique du Globe du Puy-de-Dôme*, 12, *avenue des Landais, Clermont-Ferrand.*)

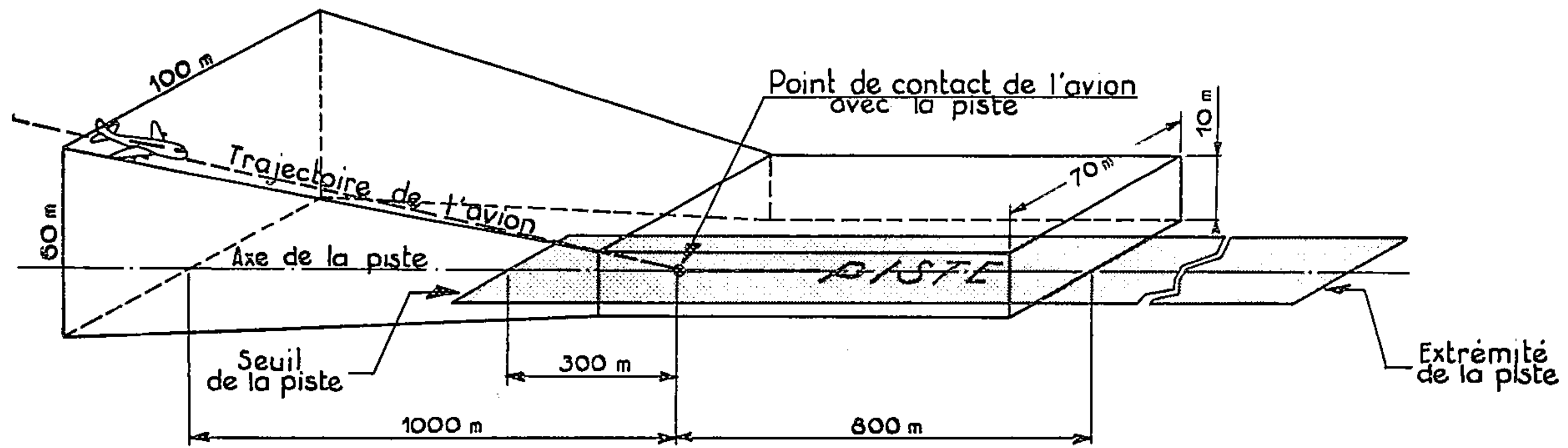


Fig. 1. — Volume théorique à dénébuler pour permettre l'atterrissage des aéronefs.

Essai de dénébulation thermique effectué le 24 *octobre* 1959.



Fig. 2. — Photographie prise à 9 h 28 mn avant mise en route du réacteur.

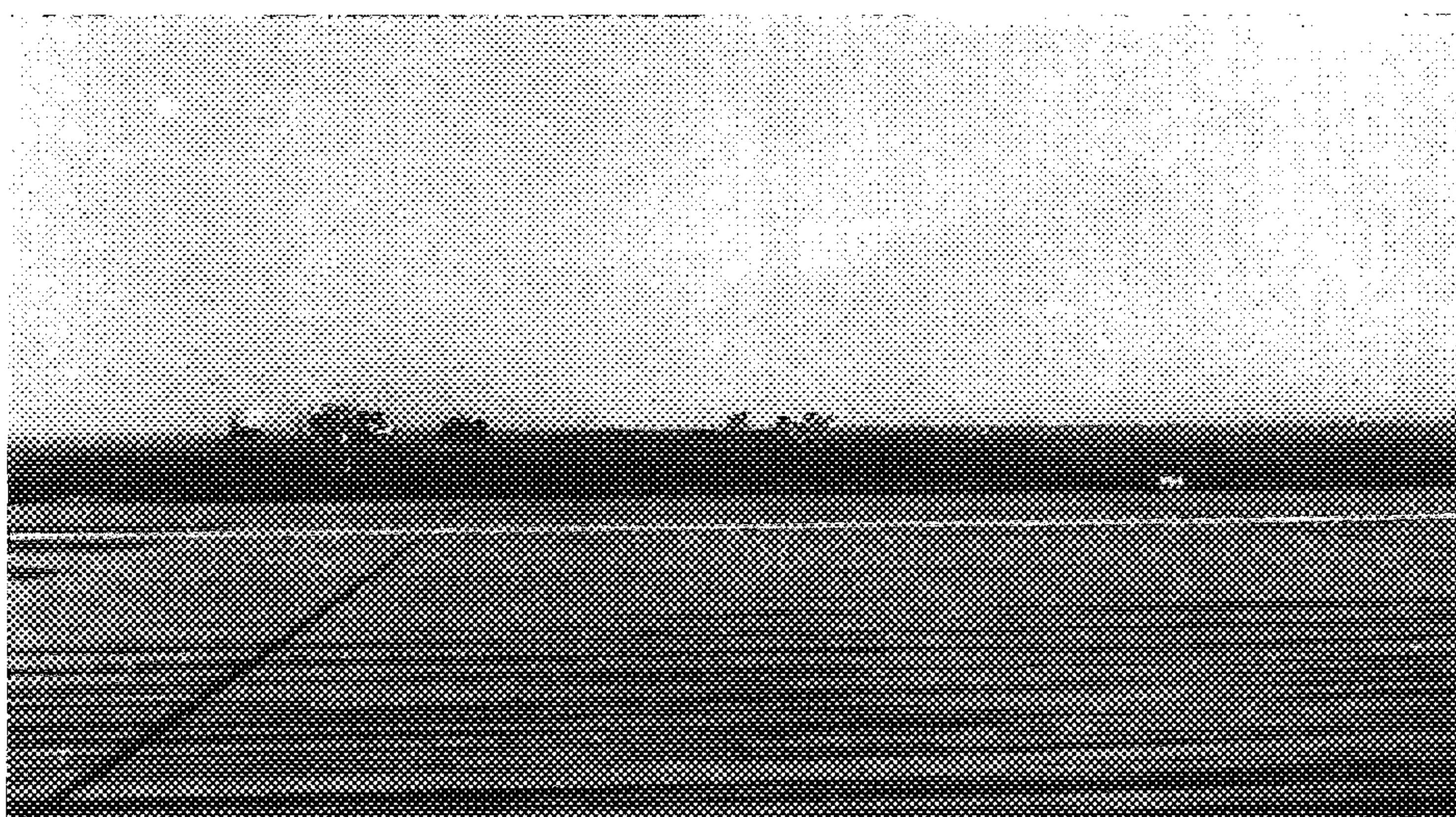


Fig. 3. — Photographie prise à 9 h 33 m, le réacteur étant en régime.

RADIOASTRONOMIE. — *Les mesures spectrales en Radioastronomie.* Note (*) de M. **Emile-Jacques Blum**, présentée par M. André Danjon.

Les observations de la raie de l'hydrogène à la fréquence de 1420 MHz ont été faites jusqu'à présent à l'aide de récepteurs analogues aux spectrographes optiques quant à leur principe. On montre l'intérêt d'une méthode de mesure différente, dont les grandes lignes sont indiquées, et qui se rapproche de la spectroscopie interférentielle optique.

L'intérêt de la spectrographie dans le domaine des ondes radioélectriques a été mis en évidence par les études sur la raie d'émission de l'hydrogène neutre interstellaire à la fréquence de 1420 MHz. Par ailleurs, plusieurs tentatives ont été faites pour détecter une raie de deutérium à 327 MHz, et il existe sans doute d'autres raies trop faibles pour être mesurées avec les techniques actuelles, sur d'autres fréquences.

Jusqu'à présent deux méthodes d'observation ont été employées sur 1420 MHz : la première consiste à isoler par un filtre approprié une faible largeur b (de l'ordre de 50 kHz) du spectre total à mesurer, de largeur B (B est de l'ordre de 3 MHz) ; un détecteur donne la valeur moyenne de la tension fluctuante à la sortie du récepteur. La valeur moyenne des fluctuations parasites, supposée constante, et qui provient du récepteur, est retranchée du niveau détecté donnant ainsi un point du spectre inconnu. La fréquence du filtre est déplacée pour obtenir de proche en proche le spectre complet.

Dans la seconde méthode, assez voisine, au lieu de faire varier la fréquence d'un filtre, on dispose N filtres de largeur b, couvrant la bande B, ce qui revient à utiliser simultanément N récepteurs du premier type, et à obtenir, toutes choses égales d'ailleurs, N fois plus d'informations dans le même temps de mesure. Cet avantage considérable est contrebalancé par une mise au point assez délicate.

Nous décrirons une méthode basée sur un principe différent : on sait que la transformée de Fourier d'un spectre d'une fonction aléatoire stationnaire est la fonction de corrélation de cette fonction, ou plus précisément : soit $x(t)$ cette fonction, $\rho_x(\tau)$ sa fonction de corrélation (τ est un retard), $A(f)$ son spectre, fonction de la fréquence f :

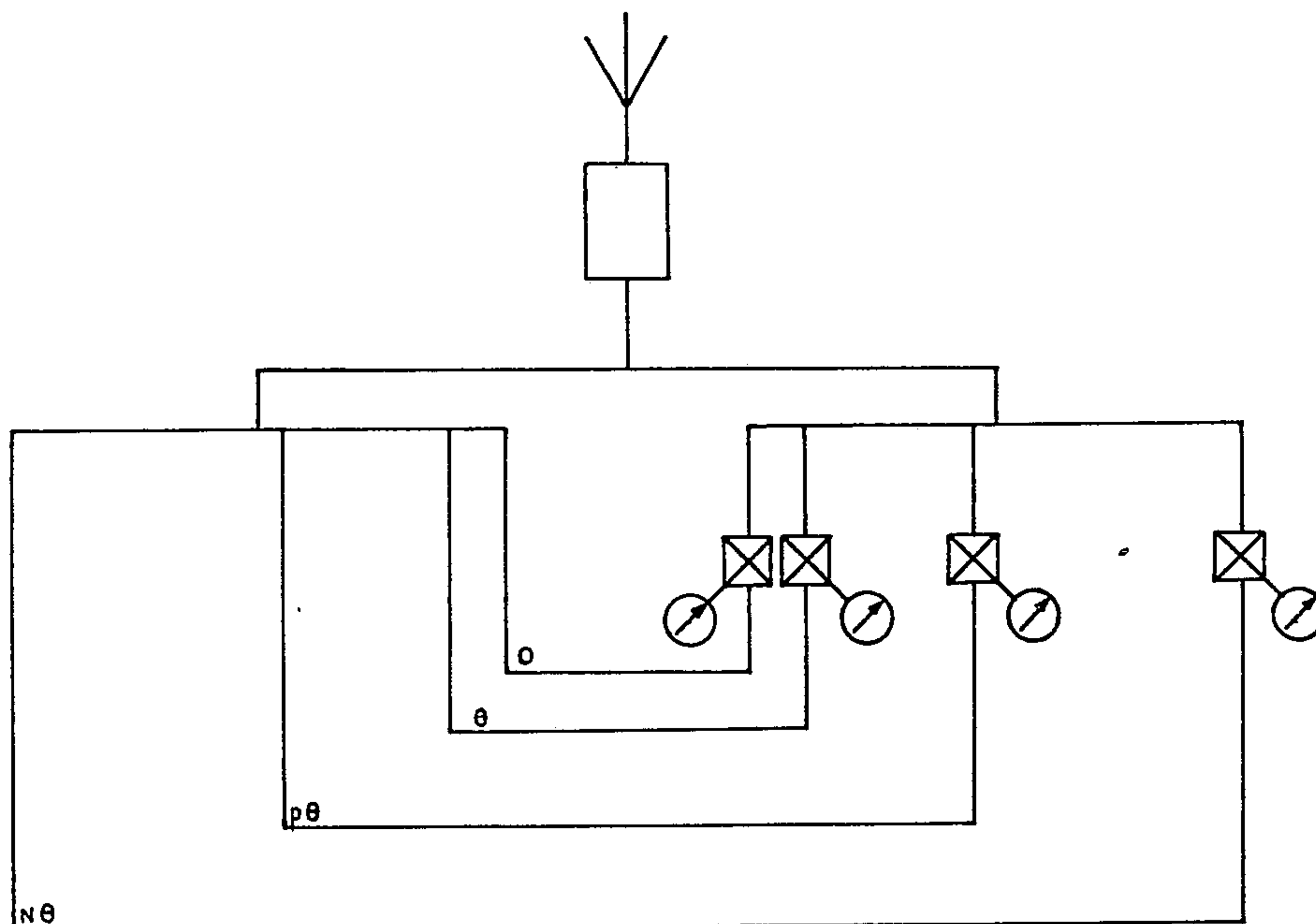
$$\overline{x(t)\,x(t+\tau)} = \rho_x(\tau) = 4\int_0^\infty A(f)\cos 2\pi f\tau\,df.$$

Si nous savons obtenir la fonction de corrélation $\rho_x(\tau)$ du signal haute fréquence, nous pourrons déterminer son spectre.

Remarquons qu'en optique les mesures en spectroscopie interférentielle ([1]) correspondent exactement à cette méthode, τ est alors un retard optique. Sur la figure, nous donnons le schéma d'un récepteur fonctionnant

selon ce principe; après l'antenne, le signal est amplifié puis divisé en deux voies. L'une d'elles a N sorties en phase; l'autre a également N sorties, mais des dispositifs convenables introduisent un délai $\theta = 1/2B$ entre deux sorties successives, B étant encore la largeur du spectre à observer. Il y a donc un retard $N\theta = 1/2b$ entre la première et la $N^{\text{ième}}$ sortie.

Le produit du signal venant de chaque sortie sans retard par le signal venant d'une sortie avec retard est effectué à l'aide de N multiplicateurs (⊠ sur la figure); nous avons déjà décrit un circuit pouvant faire cette opération [2]. A la sortie du $p^{\text{ième}}$ multiplicateur apparaît une tension proportionnelle à la valeur, pour le retard $p\theta$, de la fonction de corrélation cherchée.



Considérons en effet, à l'entrée du récepteur, le signal $x(t)$ dont on cherche le spectre et le signal parasite $y(t)$. A la sortie du $p^{\text{ième}}$ multiplicateur, on a une tension

$$\overline{x(t)\,x(t+p\theta)} + \overline{y(t)\,y(t+p\theta)} = \rho_x(p\theta) + \rho_y(p\theta),$$

or $y(t)$ a généralement un spectre blanc, au moins à l'intérieur d'une bande de largeur voisine de B. Alors $\rho_y(p\theta) = 0$ si $p\theta > 1/B'$ en supposant B' bande du récepteur, supérieur à B, et sous certaines conditions de régularité de la forme de la bande passante. La seule composante continue détectée par un multiplicateur est une des valeurs de la fonction de corrélation cherchée. Il ne reste plus qu'à faire une transformation de Fourier sur l'ensemble de $\rho_x(p\theta)$ pour retrouver les composantes du spectre :

$$A_F = \frac{1}{2N}\sum_p \rho_x(p\theta)\cos 2\pi f p\theta.$$

Le procédé de réception par « spectrographe à corrélation multivoies » que nous venons de décrire semble avoir certains avantages par rapport aux récepteurs multicanaux de fréquence classique : réalisation plus simple, stabilité du gain essentiellement meilleure, contrôle et étalonnage sans doute plus facile, faible influence des variations d'impédance du circuit d'entrée et de la composante parasite à spectre blanc venant du sol. Par contre, il sera nécessaire pour remonter au spectre d'utiliser soit une machine analogique, soit d'introduire les valeurs de la fonction de corrélation dans une grande machine digitale. Il y aura toujours une certaine incertitude dans la restitution, due en particulier aux difficultés d'apodisation.

Au point de vue de la sensibilité, un raisonnement intuitif laisse présager des résultats analogues pour le système « multivoies » et pour un récepteur « multicanaux », B et N étant les mêmes ainsi bien entendu que les facteurs de bruit des récepteurs. En effet, dans les deux cas, on exploite immédiatement et complètement toute l'information spectrale contenue dans le signal haute fréquence. Un calcul complet, que nous n'exposerons pas ici, justifie ce résultat.

En optique, les conclusions sont différentes. On a montré, par exemple, qu'un spectroscope interférentiel à une seule voie de mesure avait la même sensiblité qu'un spectrographe classique mesurant simultanément les diverses composantes du spectre ([3]). Mais ceci est dû aux conditions expérimentales. En radio, on sait filtrer signal et fluctuations du récepteur avant le détecteur, et l'on s'arrange toujours, en fonction de la méthode d'observation, à n'admettre les fluctuations que sur la bande nécessaire à la connaissance complète du signal. En optique, au contraire, les dispositifs détecteurs (une cellule par exemple) ont une bande passante lumineuse relativement large et produisent les mêmes fluctuations que le signal à mesurer ait été filtré ou non. Un procédé où le signal doit être mesuré sur une bande large est donc favorisé au point de vue de la sensibilité.

(*) Séance du 2 mai 1960.

([1]) *Voir* par exemple : *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 185.

([2]) *Ann. d'Ap.*, 22, 1959, p. 140.

([3]) *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 187.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Mécanique statistique des plasmas à plusieurs composantes*. Note de MM. **Paul Cavaillès**, **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On déduit les équations macroscopiques d'un plasma à plusieurs composantes (chargées et neutres) des équations de Boltzmann. Les résultats sont appliqués aux équations phénoménologiques de plasmas binaire et ternaire.

1. Considérons un plasma à plusieurs composantes chargées et neutres, désignées par l'indice h, et soumis à des champs électriques et magnétiques $\vec{E}$ et $\vec{B}$ dont nous ne préciserons ni l'origine ni la nature. A chaque composante est associée une fonction de distribution $f_h(\vec{v}_h, \vec{r}, t)$ vérifiant l'équation de Boltzmann :

$$\text{(B)} \qquad \mathcal{D} f_h = \left(\frac{\delta f_h}{\delta t}\right)_{\text{chocs}} \equiv \delta f_h,$$

dont on peut déduire les équations vérifiées par les moments successifs. On obtient ainsi les équations macroscopiques fondamentales suivantes :

$$\text{(M}_1\text{)} \qquad \frac{\partial n_h}{\partial t} + \vec{\nabla}_r(n_h \overline{\vec{v}}_h) = 0,$$

$$\text{(M}_2\text{)} \qquad n_h m_h\left[\frac{\partial \overline{\vec{v}}_h}{\partial t} + (\overline{\vec{v}}_h . \vec{\nabla}_r)\overline{\vec{v}}_h\right] = -\vec{\nabla}_r . \overleftrightarrow{p}'_h + n_h \vec{F}_h + n_h Z_h e\left[\vec{E} + \frac{1}{c}(\overline{\vec{v}}_h \wedge \vec{B})\right] + n_h \sum_{l \neq h} \delta_l \overline{(m_h \vec{v}_h)}$$

n_h, m_h, $Z_h e = q_h$ étant respectivement la densité numérique, la masse et la charge de la composante h, $\vec{F}_h = - m_h \vec{\nabla}_r \Phi$ une force extérieure de nature non électrique, $\overline{\vec{v}}_h$ sa vitesse moyenne, et $\overleftrightarrow{p}'_h$, le tenseur de pression défini par $n_h m_h \overline{(\vec{v}_h - \overline{\vec{v}}_h)(\vec{v}_h - \overline{\vec{v}}_h)}$. On obtient des équations analogues de complexité croissante pour les moments d'ordre supérieur. Il importe de noter que : 1° ces équations ne sont pas indépendantes les unes des autres, puisque chacune d'elles fait intervenir la divergence d'un tenseur d'ordre supérieur; 2° qu'elles dépendent de la fonction de distribution par les termes de choc $\delta_l \overline{(m_h \vec{v}_h)}$. Pour résoudre un tel système on est donc amené, soit à faire des hypothèses simplificatrices, soit à tenter le calcul de la fonction de distribution.

2. Introduisons maintenant dans le système (M) les grandeurs globales pour l'ensemble du plasma telles que la densité de masse $\rho = \Sigma_h \rho_h = \Sigma_h n_h m_h$, la densité de charge $\sigma = \Sigma_h n_h q_h$, la vitesse moyenne globale $\rho \vec{v}_0 = \Sigma_h \rho_h \overline{\vec{v}}_h$, le tenseur de pression global

$$\overleftrightarrow{p} = \Sigma_h \overleftrightarrow{p}_h = \Sigma_h \rho_h \overline{(\vec{v}_h - \vec{v}_0)(\vec{v}_h - \vec{v}_0)} = \Sigma_h \rho_h \overline{\vec{V}_h \vec{V}_h} (\overleftrightarrow{p}'_h \neq \overleftrightarrow{p}_h !),$$

la densité de courant globale

$$\vec{J} = \Sigma_h n_h q_h \vec{v}_h = \Sigma_h n_h q_h \left(\vec{v}_0 + \vec{\vec{V}}_h\right) = \sigma \vec{v}_0 + \vec{j}.$$

On parvient alors au système (G) suivant :

$$(G_1) \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}_r.(\rho \vec{v}_0),$$

$$(G'_1) \qquad \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \vec{\nabla}_r.\vec{J} = 0,$$

$$(G_2) \qquad \rho \frac{D\vec{v}_0}{Dt} = -\vec{\nabla}_r.\overset{\leftrightarrow}{p} + \sigma \vec{E} + \vec{J} \wedge \vec{B} + \sum_h n_h \vec{F}_h,$$

$$(G'_2) \qquad \frac{D\vec{J}}{Dt} = -\vec{J}\left(\vec{\nabla}_r.\vec{v}_0\right) - \vec{\nabla}_r\left(\vec{j}\,\vec{v}_0\right) - \vec{\nabla}_r\left(\sum_h \frac{Z_h e}{m_h}\overset{\leftrightarrow}{p}_h\right) + \left(\sum_h \frac{n_h Z_h^2 e^2}{m_h}\right)\vec{E}$$

$$+ \left(\sum_n \frac{n_h Z_h^2 e^2 \vec{\vec{v}}_h}{m_h}\right) \wedge \vec{B} + \sum_h \frac{n_h Z_h e}{m_h}\vec{F}_h + \sum_h \frac{n_h Z_h e}{m_h} \sum_{h \neq l} \partial_l \overline{(m_h \vec{v}_h)}.$$

3. Appliquons maintenant nos formules générales au cas particulier majeur de plasmas ternaires (partiellement ionisés) avec une seule composante neutre. Nous allons établir les équations phénoménologiques en admettant les hypothèses suivantes. Nous supposerons que : *a*. le tenseur de pression se réduit à une pression scalaire :

$$(H_1) \qquad \vec{\nabla}_r.\overset{\leftrightarrow}{p}_h \to \vec{\nabla}_r p_h;$$

b. les termes de collision se réduisent à des termes de frottement, proportionnels à la vitesse relative; on posera donc (avec $f = 1 - \alpha$, α étant le taux d'ionisation) :

$$(H_2) \qquad \begin{cases} \partial_i \overline{(m_e \vec{v}_e)} = -\partial_e \overline{(m_i \vec{v}_i)} = -\dfrac{m_e}{\tau}\left(\vec{\vec{v}}_e - \vec{\vec{v}}_i\right), \\ \partial_a \overline{(m_e \vec{v}_e)} = -\partial_e \overline{(m_a \vec{v}_a)} = -\dfrac{m_e}{\tau_e}\left(\vec{\vec{v}}_e - \vec{\vec{v}}_a\right) = -\dfrac{m_e}{\tau_e}\left(\vec{\vec{V}}_e - \vec{\vec{V}}_i + \dfrac{\vec{\vec{V}}_i}{f}\right), \\ \partial_a \overline{(m_i \vec{v}_i)} = -\partial_i \overline{(m_a \vec{v}_a)} = -\dfrac{m_i}{\tau_i}\left(\vec{\vec{v}}_i - \vec{\vec{v}}_a\right) = -\dfrac{m_i}{\tau_i f}\vec{\vec{V}}_i, \end{cases}$$

où $1/\tau$, $1/\tau_e$ et $1/\tau_i$ décrivent des fréquences de collision; *c*. en tenant compte de la quasi-neutralité du plasma, on peut poser $\sigma = 0$ dans les équations du mouvement et du courant à condition d'en tenir compte dans les équations de Maxwell; *d*. enfin, les vitesses moyennes $\vec{\vec{v}}_h$ sont assez petites pour pouvoir négliger les termes quadratiques en $\vec{v}$ et $\vec{j}$ ainsi que dans leurs dérivées.

Remarquons que les hypothèses *c* et *d* reviennent à linéariser les équations macroscopiques (M) ainsi que nous le montrerons dans une prochaine publication.

Avec ces hypothèses, on obtient immédiatement, à partir des équations (G), les équations phénoménologiques du plasma binaire complètement ionisé; ces équations sont complètes à un double point de vue : 1° on n'a pas besoin des moments d'ordre supérieur pour le calcul des grandeurs qui figurent dans les équations (à condition d'adjoindre l'équation d'état, avec une hypothèse raisonnable sur la nature de p); 2° les équations du mouvement (G_2) et du courant (G'_2) (équivalente à la loi d'Ohm généralisée) suffisent à décrire l'état du plasma, sans faire obligatoirement appel aux équations (M).

Il n'en est pas de même du plasma ternaire incomplètement ionisé, car pour décrire complètement un tel plasma, il convient d'adjoindre au système (G) une équation du système (M). Les équations du groupe (G) relatives au plasma ternaire prennent alors la forme

$$(G_2) \qquad \rho \frac{\partial \vec{v}_0}{\partial t} = \vec{j} \wedge \vec{B} - \vec{\nabla}_r p - \rho \vec{\nabla}_r \Phi,$$

$$(G_3) \qquad \frac{m_e}{e} \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = e n_e (\vec{E} + \vec{v}_0 \wedge \vec{B}) + \vec{\nabla}_r p_e + \vec{j}_e \wedge \vec{B} - \frac{m_e}{e} \vec{j} \left[\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_e} \left(1 - \frac{1}{f} \right) - \frac{1}{\tau_i f} \right]$$
$$+ \frac{m_e}{e} \vec{j}_e \left(\frac{1}{\tau_e f} + \frac{1}{\tau_i f} \right), \qquad \text{avec} \quad \vec{j}_e = e n_e \vec{V}_e.$$

Nous nous proposons d'appliquer, dans une publication ultérieure, nos résultats à l'étude de l'hydromagnétisme d'un plasma ternaire, en couplant les systèmes d'équations (M) ou (G) aux équations de Maxwell. Cela nous permettra d'analyser la propagation des ondes de divers types dans un tel milieu, dans l'hypothèse d'oscillations de faible amplitude (linéarisation).

(Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Expression des grandeurs thermodynamiques en termes d'une fonction de distribution de quasi-particules.* Note (*) de MM. **Roger Balian** et **Cyrano De Dominicis**, transmise par M. Francis Perrin.

On exprime, pour un système de volume infini, les grandeurs thermodynamiques en fonction d'une quantité F_k^-, contenant toute la dépendance en l'activité chimique et la température. L'interprétation de F_k^- comme fonction de distribution de quasi-particules justifie et explicite une hypothèse formulée par Landau pour les liquides de Fermi. L'expression de l'énergie moyenne redonne, comme cas particulier, le développement de Goldstone pour l'énergie de l'état fondamental.

Dans une autre publication ([1]), nous avons pu donner, moyennant certaines approximations, une expression du potentiel de Gibbs A, de l'énergie $\overline{E}$ et du nombre de particules $\overline{N}$ moyens, pour un système grand canonique, fini, de fermions :

(1) $$A = \beta^{-1}\sum_k \log F_k^- - \sum_k W_k F_k^- + D,$$

(2) $$\overline{E} = \sum_k \varepsilon_k F_k^- + D,$$

(3) $$\overline{N} = \sum_k F_k^-,$$

(4) $$F_k^+ = 1 - F_k^- = [1 + \exp(+\alpha - \beta\varepsilon_k - \beta W_k)]^{-1},$$

(5) $$W_k = \frac{\partial D}{\partial F_k^-},$$

D est la contribution des diagrammes connexes vide-vide, dans une représentation (*a*) *indépendante du temps* (où les dénominateurs d'énergie s'expriment en fonction des énergies non perturbées ε_k) qui généralise terme à terme le développement en perturbation de l'énergie de l'état fondamental ([2]), et en diffère par les points suivants : on affecte à l'ensemble des lignes de même impulsion k (toutes de même sens) un seul facteur statistique $F_k^\pm$ (suivant ce sens) et l'on somme librement sur les impulsions. Dans la relation (5), qui s'interprète en fixant à k, dans les diagrammes précédents, l'impulsion de chaque ligne, et en remplaçant $F_k^\pm$ par ∓ 1, D est considérée comme une fonctionnelle de F_k^-. Nous montrerons ici qu'on peut, pour *un système infini*, établir les équations précédentes en complétant la formulation (*a*) par une règle (*c*) énoncée plus loin.

Partons de l'expression (40) de A dans ([3]),

(6) $$A = A_0 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{\mathcal{O}} \operatorname*{Rés}_{\varepsilon=0} \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{\varepsilon} \left\langle V \left(\frac{1}{\varepsilon - \mathcal{E}} V \right)^{p-1} \right\rangle_c,$$

où les $\mathcal{E}$ sont les énergies lues sur le diagramme, et $\mathcal{O}$ l'ordre du

pôle $\varepsilon = 0$. L'intégration sur les impulsions ne peut se faire ici qu'après un regroupement $\mathcal{R}$ des contributions des diagrammes déduits les uns des autres par rotation sur le cercle des temps ([3]). Nous transformons (6) en utilisant :

1° un théorème de désenchevêtrement ([4]);

2° un théorème de factorisation : étant donné n parties de diagrammes, caractérisées par leurs dénominateurs respectifs $Y_{k,j}$ $(1 \leq k \leq n)$ non nuls, et qu'on peut déplacer les unes par rapport aux autres de toutes les façons possibles, on a

$$(7) \qquad \sum \frac{1}{\Theta} \operatorname*{Rés}_{\varepsilon=0} \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{\varepsilon} \prod_{i=1}^{p-1} \left(\frac{1}{-\varepsilon + \mathcal{E}_i} \right) = \beta^{n-1} \prod_{k=1}^{n} \left(\prod_{j} \frac{1}{Y_{k,j}} \right);$$

la somme porte sur l'ensemble des diagrammes (d'ordre p) qu'on peut ainsi former; les $\mathcal{E}_i$ sont les énergies lues sur les diagrammes. La contribution totale est donc un produit de facteurs relatifs à chaque partie.

Nous obtenons ainsi une représentation (b) de A, en les mêmes diagrammes que ceux de la formulation (II) ([4]), mais pour des bulles composées *ne chevauchant pas*, les contributions étant calculées dans la formulation *indépendante du temps*. Cette représentation (b) qui, en dehors des facteurs statistiques communs à plusieurs bulles composées, factorise les contributions de chaque partie vide-vide, se déduirait de (1) en utilisant simultanément (5) et le développement de (4) en puissances de W_k. Mais les regroupements $\mathcal{R}$ nécessaires pour donner un sens à l'expression (6) imposent ici des regroupements $\mathcal{R}'$ (plus vastes à cause de l'application des théorèmes 1° et 2°) qui interdisent la resommation sous la forme (1) à (5).

On peut bâtir une règle (c) qui permet de donner un sens à la contribution *individuelle* de chacun des nouveaux diagrammes *sans modifier la contribution totale de* $\mathcal{R}'$ (de manière que la contribution de chacune des parties vide-vide reste factorisée et indépendante du diagramme où elle figure). La resommation est alors possible et conduit à (1) à (5). Il nous suffira d'énoncer la règle (c) pour la fonctionnelle D, qui garde alors un sens à volume infini [l'emploi brutal de (a) aurait conduit à des intégrales divergentes] : soit un diagramme de (a) bâti avec m parties irréductibles d'ordres $p_1, p_2, \ldots, p_m$, de dénominateurs $X_{k,j}$ $(1 \leq k \leq m,\ 1 \leq j < p_k)$, indépendants. On ajoute à chacun d'eux une petite partie imaginaire $i\xi_{k,j}$ positive ou négative. La contribution du diagramme, dont les dénominateurs sont des sommes de $X_{k,j}$, est la moyenne des contributions calculées en faisant tendre les ξ vers zéro (après intégration) dans tous les $m!\prod_k \{p_k!\}$ ordres possibles définis comme suit : on ordonne les $|\xi_k|$ suivant la partie irréductible k à laquelle ils appartiennent; on ordonne ensuite (dans chaque partie irréductible) les $\xi_{k,j}$ entre eux et par rapport à zéro.

Toute la dépendance en α *et* β *de* (1) *à* (5) *est contenue dans les* $F_k^{\pm}$. (2) admet

comme cas particulier à température nulle, le développement de Goldstone [2]. En réalité, les contributions à D de certains diagrammes (par exemple celles comportant des puissances d'un même dénominateur) ne peuvent être prises isolément; exactement comme dans le développement de Goldstone, elles doivent être regroupées (à parties irréductibles fixées) pour pouvoir être calculées. (2) à (5) permettent d'interpréter $\varepsilon_k + W_k$ comme une énergie de quasi-particules dont la fonction de distribution serait F_k^-. L'hypothèse faite par Landau [5] pour l'étude à l'équilibre des liquides de Fermi à basse température trouve donc ici une formulation explicite. Cette énergie de quasi-particules généralise une expression [6] définie jusqu'ici pour l'impulsion de Fermi à température nulle (énergie de Fermi).

La règle donnée plus haut pour l'introduction de petites parties imaginaires n'est pas unique. D'autres règles, conduisant par exemple à un D complexe, permettraient d'établir (1) à (5). La règle (*c*) énoncée ici est la plus symétrique. Illustrons-la par quelques résultats. La contribution à A des échelles prend une forme voisine d'un résultat déjà connu [7]

$$(8) \qquad \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \,\mathrm{trace}_{12} \exp\left[2\alpha - \beta(H_0 + W)_{12}\right] \mathrm{Arctg}\,\{\Pi\,\delta(\eta - (H_0)_{12}\theta_{12}(\eta)\}.$$

où la matrice réaction θ_{12} a la même définition que dans [7] [équ. (10)], les facteurs d'atténuation F^+ remplaçant ici les f^+. Ce résultat se généralise à d'autres types de diagrammes irréductibles. A la manière introduite par Brueckner [8], l'interaction effective entre deux particules est représentée par θ_{12}. Ceci contraste avec le fait que W, qui joue un peu le rôle d'un potentiel self-consistant, fait plutôt intervenir les déphasages [équ. (5) et (8) ci-dessus] que leur tangente.

Le même formalisme est valable pour les bosons (à des changements de signes près). Il est cependant moins directement utilisable en raison des phénomènes de condensation propres aux bosons.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) R. Balian et C. De Dominicis, *Nucl. Phys.*, 1960 (sous presse).
(2) J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc.*, A 239, 1957, p. 267; N. M. Hugenholtz, *Physica*, 23, 1957, p. 481; C. Bloch, *Nucl. Phys.*, 7, 1958, p. 451.
(3) C. Bloch et C. De Dominicis, *Nucl. Phys.*, 7, 1958, p. 459.
(4) R. Balian, C. Bloch et C. De Dominicis, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2850.
(5) L. Landau, *J. E. T. P.*, 30, 1956, p. 1058.
(6) N. M. Hugenholtz et L. Van Hove, *Phys.*, 24, 1958, p. 363.
(7) C. Bloch et C. De Dominicis, *Nucl. Phys.*, 10, 1959, p. 509.
(8) K. Brueckner, par exemple dans *le problème à* N *corps*, Dunod, Paris, 1959.

(*Service de Physique mathématique, Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Détermination de l'impédance caractéristique d'un quadripôle quelconque en hyperfréquences.* Note (*) de M. **Serge Lefeuvre**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur donne une nouvelle démonstration du procédé de mesure d'un quadripôle hyperfréquence quelconque et de son impédance itérative.

Considérons un quadripôle dont la matrice des coefficients de réflexion est $S = [r_{ij}]$, $r_{12} = r_{21}$ et calculons les r_{ij}.

Plaçons en arrière du quadripôle une charge de coefficient de réflexion Γ_s. Le coefficient de réflexion Γ_e à l'entrée est donné par

(1) $$\Gamma_e = r_{11} + \frac{r_{12}^2 \Gamma_s}{1 - r_{22}\Gamma_s},$$

soit

(2) $$\Gamma_e = r_{11} - \frac{r_{12}^2}{r_{22}} + \frac{r_{12}^2}{r_{22}} \frac{1}{1 - r_{22}\Gamma_s}.$$

Remarquons que $\Gamma_e(O) = r_{11}$ = affixe O′ (*fig.* 1).

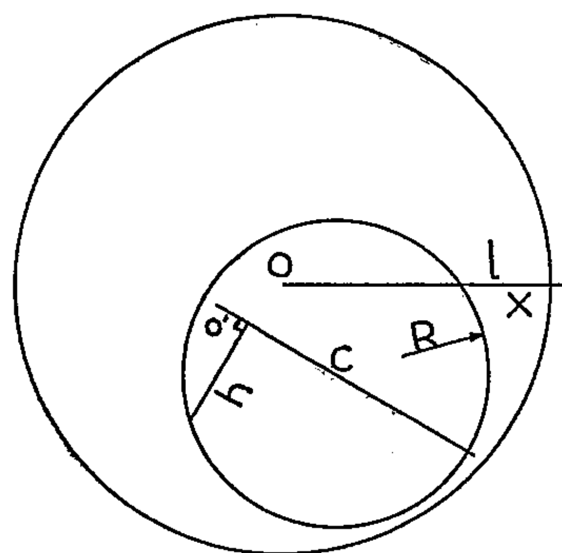


Fig. 1

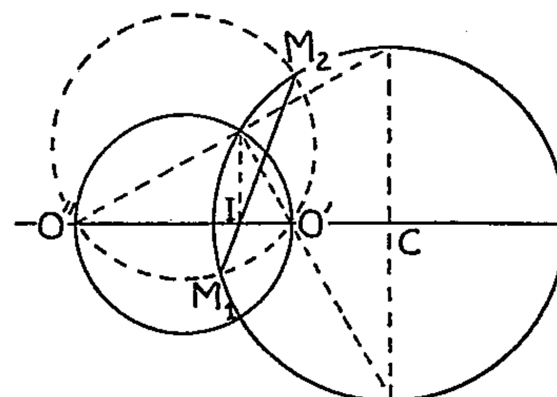


Fig. 2

Prenons $\Gamma_s = e^{j\varphi}$ (la charge est un court-circuit déplaçable). Soient N le point d'affixe Γ_s et M le point d'affixe Γ_e. Le lieu de M se déduit de celui de N par une homothétie $(O, |r_{22}|)$, une translation (1), une inversion, une similitude $(O, r_{12}^2/r_{22})$, une translation $[r_{11} - (r_{12}^2/r_{22})]$, c'est un cercle dont le centre C est donné par

(3) $$\text{affixe } C = r_{11} + \frac{r_{12}^2}{r_{22}} \frac{|r_{22}|}{1 - |r_{22}|^2}$$

et le rayon R par

(4) $$R = \frac{|r_{12}|^2}{1 - |r_{22}|^2}.$$

Nous remarquons alors en appelant l le rayon du cercle unité que

$$(5)\qquad |r_{11}| = \frac{OO'}{l}, \qquad |r_{22}| = \frac{O'c}{R}, \qquad |r_{12}|^2 = \frac{h^2}{Rl}.$$

Prenons $\Gamma_s = \rho e^{j\varphi_0}$ $(0 < \rho < +\infty)$.

Le point M décrit un cercle passant par $O'(r_{11})$ et $O''[r_{11} - (r_{12}^2/r_{22})]$ et orthogonal au précédent. En faisant varier la phase de Γ_s nous obtenons un faisceau à points de base O′ et O″ (*fig.* 2). Nous savons que les cordes telles que M_1M_2 passent alors par un point fixe et que nous pouvons construire O′ et O″, connaissant C, R et I en menant en I et C les perpendiculaires à IC et en joignant en croix les points d'intersection avec le cercle. Remarquons que

$$\frac{1}{|r_{22}|} = \frac{O''c}{R}.$$

Considérons le point $M_0[\Gamma_c(+1)]$ (*fig.* 3). M_0 détermine un cercle, du faisceau orthogonal, qui fait l'angle $\arg r_{22}$ avec O′O″ donc $\arg r_{22} = (M_0O'', M_0O')$. L'angle de O′O″ avec Ox est $2 \arg r_{12} - \arg r_{22}$. L'angle de OO′ avec Ox est $\arg r_{11}$.

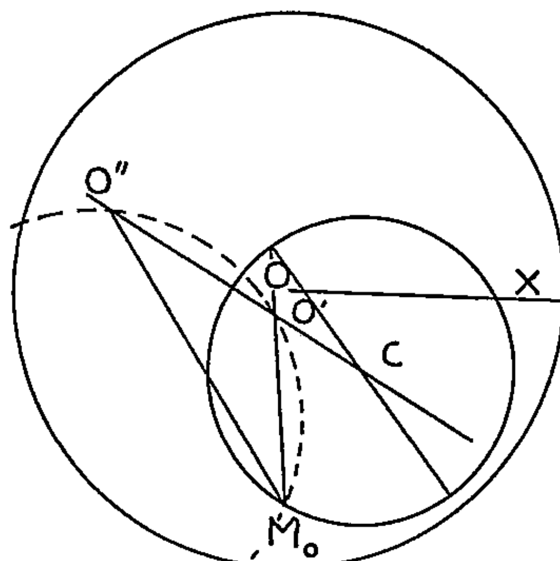


Fig. 3

L'équation donnant l'impédance caractéristique Γ_c se déduit de (1) et est

$$(6)\qquad \Gamma_c^2 - \left(\frac{1}{r_{22}} + r_{11} - \frac{r_{12}^2}{r_{22}}\right)\Gamma_c + \frac{r_{11}}{r_{22}} = 0.$$

[Nous pouvons aisément construire les solutions connaissant la somme et le produit des racines (OO″ et $1/r_{22}$) donnent la somme des racines.]

(*) Séance du 9 mai 1960.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Conditions de mise en œuvre de la double diffusion pour obtenir des transistrons au germanium.* Note (*) de M. **René Deschamps**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans une Note antérieure [1] (dont nous conserverons les notations), nous avons donné les conditions pour obtenir des transistrons au germanium par double diffusion, et calculé les profils de concentration qui résultent de cette opération. Nous décrivons ici les méthodes expérimentales permettant de vérifier ces prévisions et d'obtenir les structures *n, p, n*.

1. *Mise en œuvre de la diffusion à concentration superficielle constante.* — Deux méthodes peuvent être envisagées. L'une d'elles consiste à sceller, dans le même tube de quartz, la plaquette de germanium et une certaine quantité Q d'impureté. La concentration superficielle restera constante pourvu que Q soit nettement supérieur à la quantité d'impureté qui diffuse

$$Q \gg \frac{2C_s\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}.$$

L'autre méthode consiste à faire circuler sur la plaquette un gaz contenant l'impureté. On peut montrer que, dans ce cas, la concentration superficielle est pratiquement indépendante de la coordonnée y (direction de circulation du gaz); elle s'exprime en effet par la formule suivante, où le coefficient de y est très petit :

$$C_s = C_{s0}\exp\left(-\frac{kD}{hv\sqrt{\pi D t}}y\right)$$

(h, hauteur de la colonne gazeuse surmontant la plaquette; v, vitesse de circulation du gaz; k, coefficient de partage de l'impureté entre les phases vapeur et solide).

Nous avons mis en œuvre la première de ces méthodes pour faire diffuser, à T = 850° C, l'indium dans le germanium de type *n*. Fréquemment la plaquette, tout entière, devient de type *p*. Ce phénomène est connu [2], bien qu'insuffisamment compris. Il s'explique probablement par la diffusion d'un accepteur à grand coefficient de diffusion, introduit accidentellement. Nous avons obtenu le retour de la plaquette au type *n* (sauf la zone volontairement chargée en indium), par un recuit à 500° C, dont le rôle semble être de faire passer l'accepteur accidentel à un état électriquement neutre.

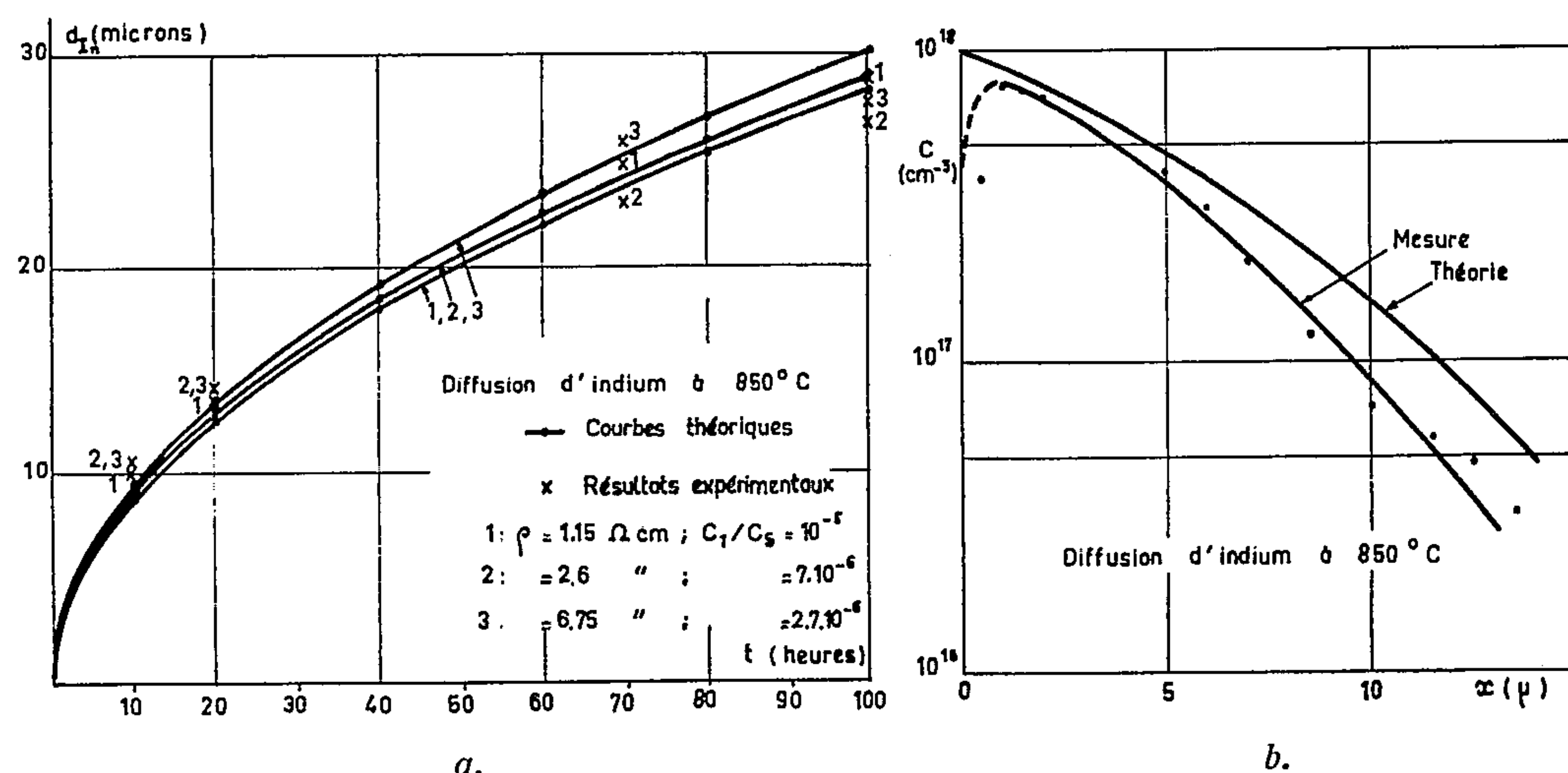
Les faibles variations de la résistivité initiale ρ, d'un point à un autre de la plaquette, produisent des variations de la distance d entre la jonction et la surface. Une imprécision de la définition de T a le même effet, car D

dépend de T selon $D = D_0 \exp(-Q/RT)$. On peut montrer que la variation relative de d est

$$(1) \qquad \frac{\Delta d}{d} = \frac{Q}{2RT}\frac{\Delta T}{T} + \frac{2Dt}{d^2}\frac{\Delta\rho}{\rho}$$

et que, dans la formule (1), le premier terme est prépondérant. On choisira donc une impureté diffusant lentement, pour que le temps nécessaire à la mise en équilibre thermique soit faible devant le temps de diffusion. C'est ainsi que, pour produire une couche de type n sur Ge-p, nous avons constaté une dispersion maximale de d égale à 35 % avec l'arsenic et à 15 % seulement avec le phosphore.

2. *Vérification de la loi de diffusion.* — Pour une diffusion d'indium



a. *b.*

Fig. 1.

à 850° C dans Ge-n, nous avons mesuré l'épaisseur d_{In} de la couche p en fonction du temps, qui concorde bien avec la théorie (*fig.* 1 *a*); nous avons également déterminé le profil de concentration par des mesures de conductance superficielle (*fig.* 1 *b*), et noté un bon accord avec la théorie [(1), form. (5)].

Une diffusion d'arsenic succédant à cette première diffusion, une deuxième jonction est formée, dans les conditions étudiées antérieurement (1). On peut prévoir sa profondeur d_{As}, qui dépend du rapport des concentrations superficielles au cours des deux diffusions successives $C_s^{\mathrm{As}}/C_s^{\mathrm{In}}$. La figure 2 représente le résultat de ce calcul. L'expérience a vérifié ces prévisions, et nous nous sommes attaché à mesurer les propriétés électriques des transistrons ainsi formés. Il était alors nécessaire de souder des connexions sur les trois couches n, p, n, dont les deux premières (émetteur et base) avaient chacune une épaisseur de 10 μ. Nous donnons ci-après le principe d'une méthode de soudure simultanée des connexions.

3. *Soudure par alliage des connexions.* — Les conditions à obtenir sont

les suivantes : à une même température T, le matériau C_2 utilisé pour la connexion émetteur doit pénétrer peu profondément dans le germanium, le matériau C_1 utilisé pour la connexion de base doit pénétrer à une profondeur suffisante pour atteindre la base et doit, en outre, être accepteur.

Nous avons calculé la profondeur de pénétration h d'un corps C en fonc-

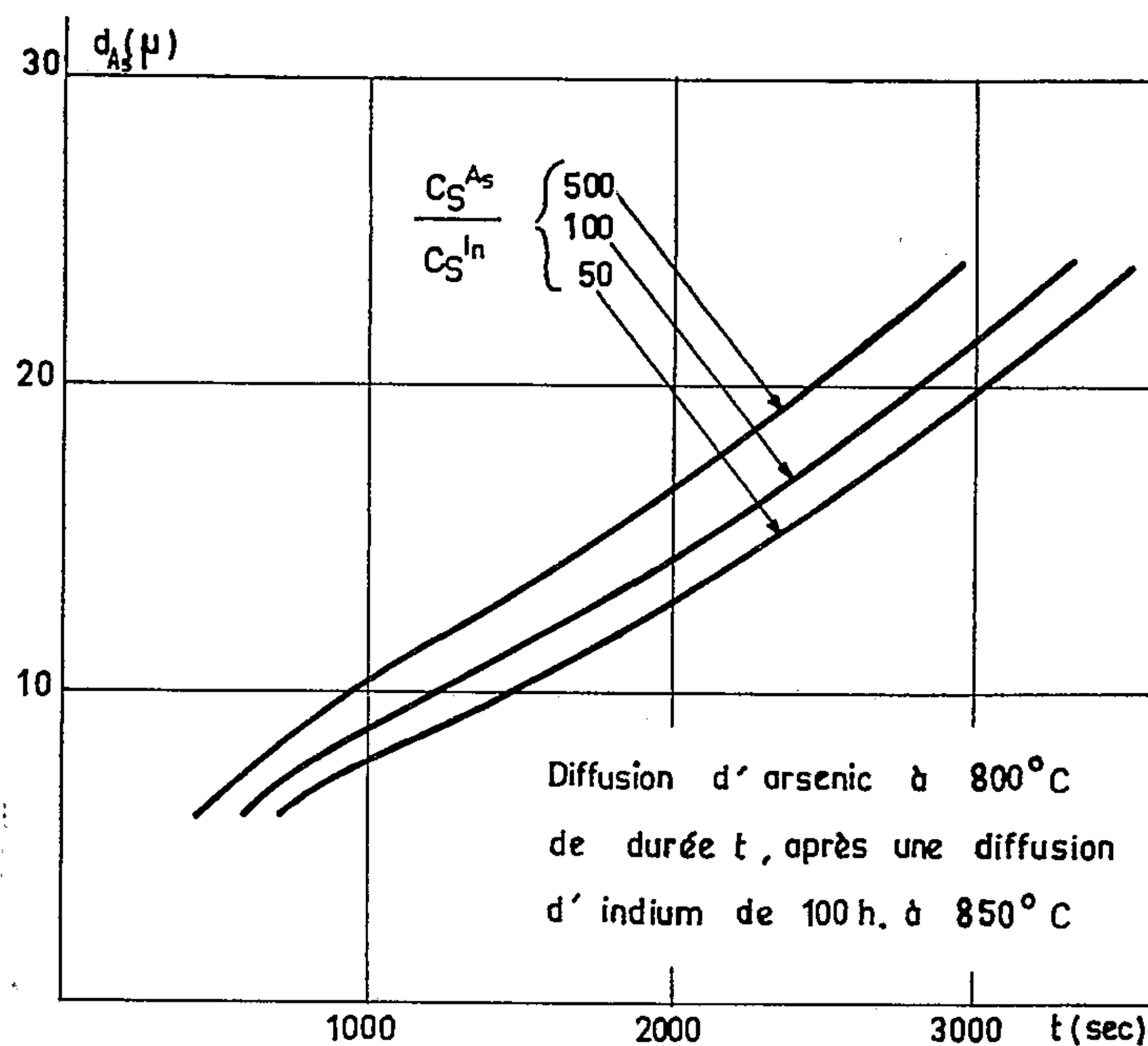


Fig. 2.

tion de sa chaleur de fusion H^F et de sa température de fusion T^F. Si d et A désignent sa densité et sa masse atomique, et D le diamètre de la sphère du corps C initialement déposée à la surface du germanium, nous avons montré que

$$(2) \qquad \frac{h_2}{h_1} = \frac{D_2}{D_1} \frac{H_2^F}{H_1^F} \frac{T_2^F - T}{T_1^F - T} \frac{T_1^F}{T_2^F} \frac{d_2}{d_1} \frac{A_1}{A_2}.$$

Nous avons choisi, comme corps C_1, l'indium légèrement dopé en gallium et montré, au moyen de la formule (2), que, à 400° C, l'étain ne convient pas comme corps C_2, mais que le plomb convient, car il conduit à une valeur plus élevée de h_2/h_1.

Les propriétés électriques des transistrons fabriqués par double diffusion seront données dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) R. DESCHAMPS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3137.

(2) F. C. FRANK et D. TURNBULL, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 617; C. S. FULLER et J. A. DITZENBERGER, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 40.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Calcul du coefficient d'aimantation des cations libres diamagnétiques.* Note (*) de M. **Clément Courty**, présentée par M. Louis de Broglie.

On peut, par simple utilisation des effets d'écran, compte tenu d'une augmentation du numéro atomique inhérente à l'ionisation, calculer le coefficient d'aimantation des cations libres diamagnétiques.

Dans la première Note [1] relative à mes travaux sur le diamagnétisme des atomes et molécules, j'ai montré comment l'énergie de première ionisation W_i des atomes posé sous la forme de la Mécanique ondulatoire non relativiste, avec introduction de l'effet d'écran, σ,

$$W_i = \frac{(Z-\sigma)^2 2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

permettait de déduire cet effet de l'expérience, puis, après correction de σ, de passer au coefficient d'aimantation diamagnétique de l'électron déplaçable.

Quand on applique cette expression non plus à l'atome neutre mais à l'atome ayant perdu un ou plusieurs électrons, les énergies de seconde, troisième, ... ionisation semblent toujours donner des valeurs trop faibles à l'effet d'écran et cette apparence a fait que dans tous les calculs précédents je n'ai fait appel qu'aux énergies de première ionisation, convaincu que les ionisations successives portaient un tel bouleversement dans l'atome que leur intérêt était minime.

Un examen plus approfondi de la question semble montrer qu'il n'en est rien. Les effets d'écran que subissent les différents électrons de l'atome, du fait de la présence des autres électrons sous-jacents, ne semblent pas modifiés par les ionisations successives. En effet, le calcul, à partir des valeurs expérimentales W_i donne une grandeur de $(Z-\sigma)$ trop forte, non pas parce que σ a diminué, mais parce, σ que demeurant inchangé, Z s'est accru du fait de la charge positive de l'édifice atomique maintenant ionisé positivement.

Prenons l'étain comme exemple. Ses énergies d'ionisation successives en électrons-volts sont 7,332, 14,629, 30,654, 40,740 et 81,13. Les effets d'écran qui en résulteraient seraient 46,3337, 44,8329, 42,506, 41,4825 et 40,248, alors que les énergies de première ionisation des atomes isoélectroniques de ces cations successifs donneraient les effets 45,7433, 43,9382, 43,2735 et 42,8726. Les confrontations des quatre dernières valeurs avec les quatre dernières relatives à l'étain ayant perdu successivement 1, 2, 3, 4 électrons montreraient qu'en fait les numéros atomiques à utiliser dans les calculs seraient successivement 50,9104, 51,4322, 51,7910 et 52,6246 au lieu de 50.

Cette manière de voir appliquée au calcul des coefficients d'aimantation des atomes devenus cations, calcul mené comme pour les atomes libres eux-mêmes, conduit aux résultats ci-après (tableau).

Un cation particulièrement intéressant à étudier était l'ammonium. Le coefficient d'aimantation, calculé (²), de l'ammoniac, étant 17,628 et celui du cation H^+ étant admis comme nul, on pourrait garder la même valeur pour NH_4^+. Mais le calcul se conduit autrement. On détermine d'abord l'accroissement du numéro atomique de l'azote par perte d'un électron, cet accroissement vaut 0,1263. On tient compte ensuite de la disposition tétraédrique des liaisons N—H dans l'espace, comme nous l'avons déjà fait pour d'autres molécules (³). On aboutit alors à la valeur 13,725 nettement différente de 17,628 !

Le tableau qui suit donne les valeurs calculées toutes les fois que la variation de Z a pu être déterminée. En regard figurent les valeurs approximatives compilées par Klemm (⁴) et citées par Selwood (⁵). Les écarts sont

Coefficients d'aimantation des cations et de quelques halogénures à liaisons ioniques.

Cation.	$-10^6\chi_{calc}$	$-10^6\chi_{exp}$ (approx.).
Li^+	0,692	0,6
Be^{2+}	0,358	0,4
B^{3+}	0,219	0,2
Na^+	4,522	5
Mg^{2+}	3,241	3
Al^{3+}	2,474	2
K^+	13,687	13
NH_4^+	13,725	11,5
Ca^{2+}	10,553	8
Sc^{3+}	8,472	6
Ti^{4+}	7,027	5
Cu^+	14,198	12
Zn^{2+}	9,894	10
Ga^{3+}	7,518	8
Ge^{4+}	5,936	7
As^{3+}	6,817	6
As^{5+}	10,639	9 (?)
Rb^+	23,144	20
Sr^{2+}	17,757	15
Ag^+	23,468	24
Cd^{2+}	18,329	22
In^{3+}	14,898	19
Sn^{2+}	21,014	20
Sn^{4+}	12,449	16
Sb^{3+}	17,397	17
Cs^+	35,048	31
Ba^{2+}	28,260	32
La^{3+}	27,710	20

Halogénures.	$-10^6\chi_{calc}$	$-10^6\chi_{exp}$
ClLi	26,635	24,3 crist. 25,1 sol. aq.
BrLi	36,953	34,7 crist. 35,9 sol. aq.
ILi	52,187	50 crist. 53 sol. aq.
ClNa	30,465	30,3 crist. 30,4 sol. aq.
BrNa	40,783	41 crist. 41,1 sol. aq.
ClK	39,630	39,0 crist. 39,4 sol. aq.
BrK	49,948	49,1 crist. 50,3 sol. aq.
$BrNH_4$	49,864	47,0 crist. 49,8 sol. aq.
I_2Sr	120,747	112 crist. 123,2 sol. aq.
Br_2Cd	90,851	87,3 crist. 92,1 sol. aq.
Br_2Ba	100,782	100,3 sol. aq.

souvent sérieux. Il suffit de remarquer que les coefficients ainsi calculés sont ceux des cations libres. Dès qu'ils sont liés dans un réseau cristallin, ou solvatés dans une solution, il y a lieu de tenir compte des échanges d'énergie. La simple additivité est inapplicable. Cependant, comme ces énergies échangées sont généralement faibles devant les énergies des électrons dans l'atome, dans quelques cas l'additivité de nos valeurs calculées donne des résultats conformes à l'expérience. C'est ainsi que combinant les valeurs trouvées pour les anions halogènes (1) aux valeurs du tableau ci-dessus on a parfois de bons résultats. Je n'ai cité, parmi ces valeurs concordantes, que celles qui sont réellement confirmées par l'expérience (6). On remarquera qu'en général les coefficients calculés se rapprochent mieux de ceux trouvés pour les sels en solution aqueuse qu'à l'état cristallisé. Cela semblerait prouver que l'énergie réticulaire joue un rôle certain dans les calculs de diamagnétisme des ions. Mais la solvatation a aussi son importance. Dans le cas du cation lithium, sûrement solvaté, il n'y a aucun doute sur ce point.

(*) Séance du 9 mai 1960.
(1) C. Courty, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2179.
(2) C. Courty, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2740.
(3) C. Courty, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1211.
(4) W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 377; 246, 1941, p. 347.
(5) P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2e éd., 1956, p. 78 (Intersc. Publ., New-York).
(6) G. Foëx, *Constantes sélectionnées, Diam. et paramagnétisme*, Masson, Paris, 1957.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Sur les couches minces de cobalt déposées par vaporisation thermique sur une face* (111) *d'un monocristal de cuivre.* Note (*) de MM. **Jean Garigue, Lucien Lafourcade, Nguyen Quat Ti** et **Félix Sonier**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le cobalt se dépose suivant deux structures possibles : cubique à faces centrées et hexagonale. Après une seconde évaporation suivie d'un chauffage par rayonnement, apparaissent les réflexions nouvelles dues à l'oxyde de cobalt.

Nous avons utilisé la face (111) d'un monocristal de cuivre poli électrolytiquement. Après un décapage effectué dans l'appareil avec un faisceau d'ions d'argon [1], l'échantillon est observé dans l'azimuth [110] (*photo* 3 *a*).

Dépôt de cobalt. — Les vaporisations de cobalt se font normalement à la face (111) à partir d'un panier de tungstène situé à 5 cm de l'échantillon. Nous avons obtenu par vaporisation thermique de 30 mg de cobalt des dépôts dont les diagrammes sont caractéristiques :

— soit d'une structure cubique à faces centrées (C. F. C.) avec macle [1] par rapport au plan (111) de l'échantillon (*photo* 1);

— soit d'une structure hexagonale [2]. On remarque sur la direction (111) perpendiculaire à l'échantillon les points supplémentaires dus à l'effet dynamique (*photo* 2);

— soit plus généralement d'une superposition de deux structures C. F. C. et hexagonale (*photo* 3 *b* et diagramme théorique).

Formation de l'oxyde de cobalt. — Dans les mêmes conditions, nous évaporons la même quantité de cobalt. Un canon à ions oscillant permet de corroder le dépôt [1] et nous observons successivement les diagrammes :

— 3 *b* après le dépôt de cobalt et avant décapage ionique. Deux diagrammes sont superposés : celui du cobalt C. F. C. avec macle par rapport au plan (111) de l'échantillon, et celui du cobalt hexagonal.

Après un décapage prolongé, le diagramme du support réapparaît. Nous évaporons alors les quelques milligrammes de cobalt qui restaient dans le panier. Cette deuxième évaporation qui dure 2 mn élève la température de la couche superficielle de l'échantillon à environ 300° C.

— 3 *c* observé après ce deuxième dépôt est analogue à 3 *b*;

— 3 *d* est obtenu après un léger décapage. De nouvelles taches de diffraction apparaissent. Elles forment un diagramme caractéristique d'une structure C. F. C. avec macle par rapport à la face (111), ayant pour maille : $a = 4,23 \pm 0,05$ Å. L'oxyde de cobalt CoO qui est du type NaCl et qui a pour paramètre $a = 4,26$ Å, satisfait à ces conditions. On remarque d'ailleurs que les réflexions dont les trois indices sont impairs sont beaucoup plus faibles que celles dont les trois indices sont pairs.

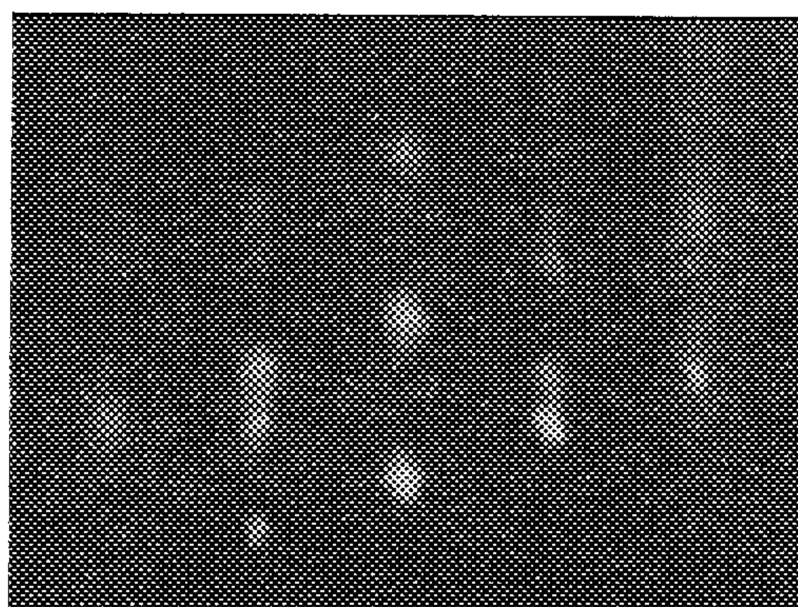


Photo 1.

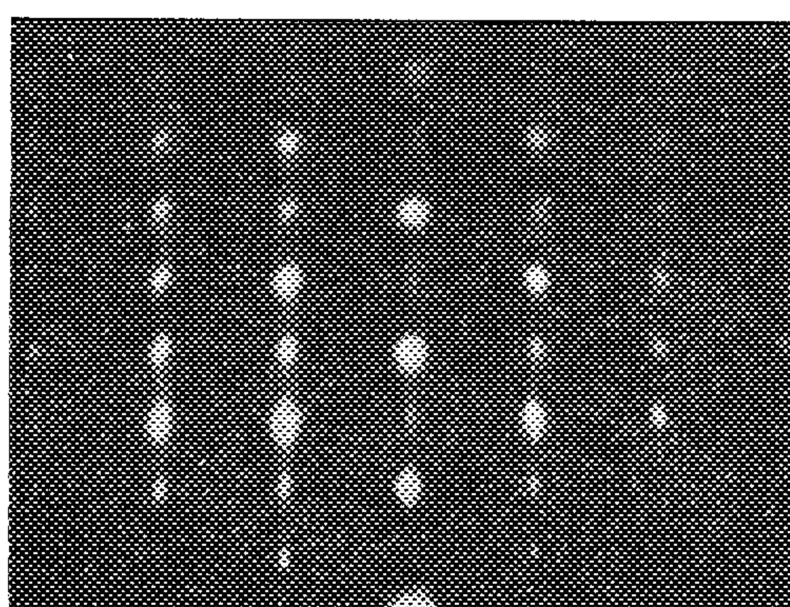
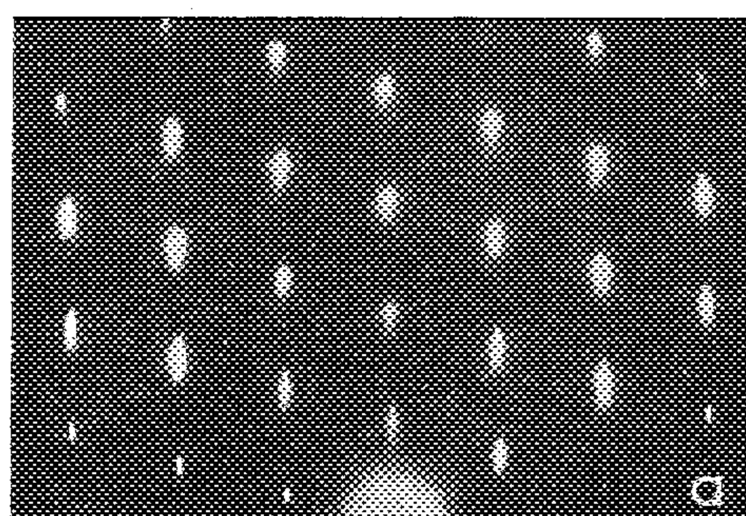
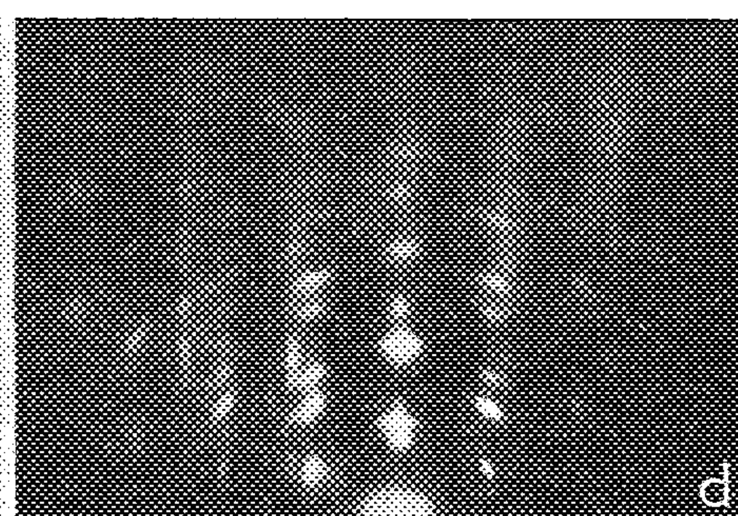
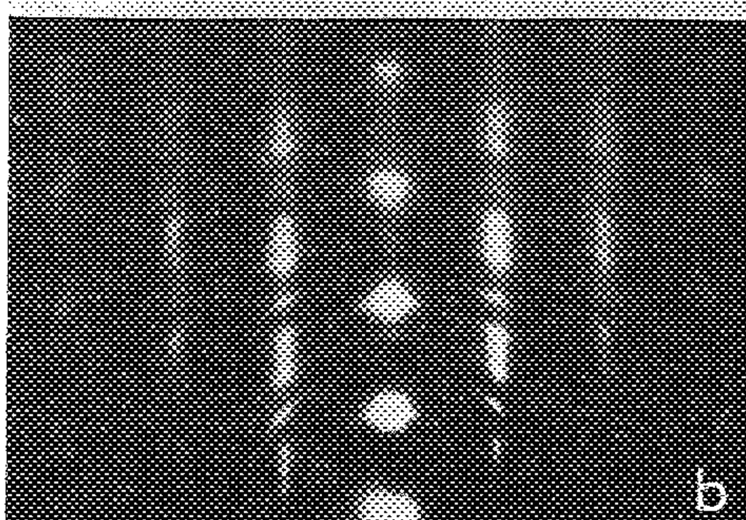
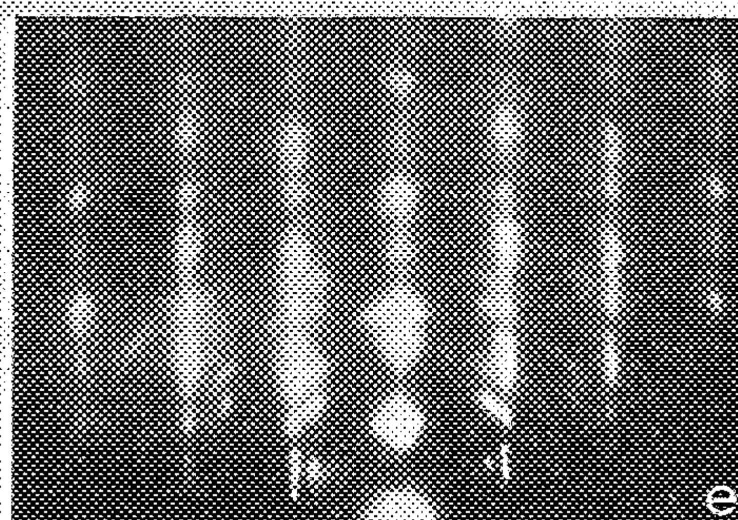


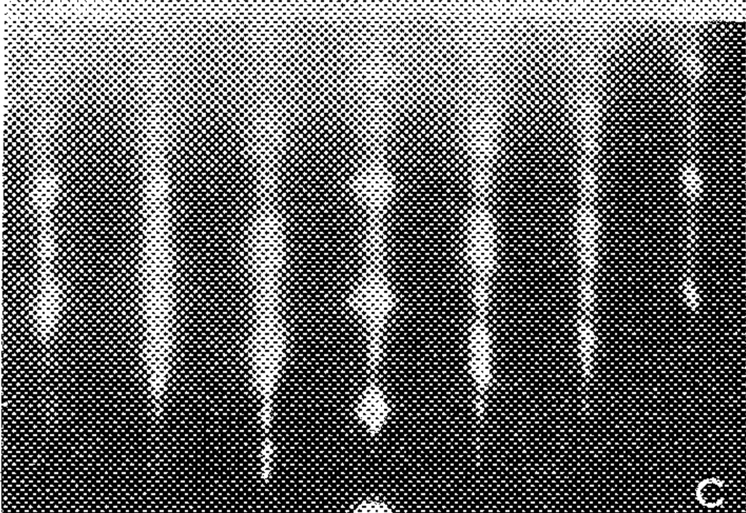
Photo 2.











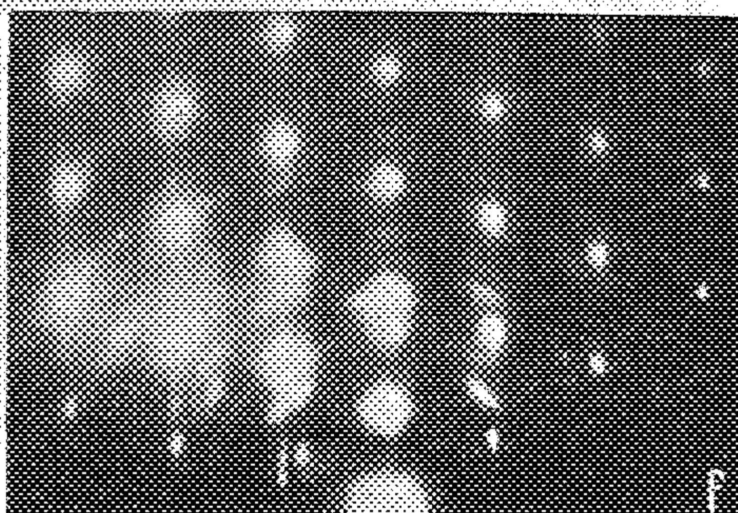


Photo 3. — Dépôt de cobalt sur cuivre. Face (111), azimut [110].

— 3 *e* observé après un décapage prolongé est identique à 3 *d*.

— 3 *f* : les taches de diffraction dues au support apparaissent; celles

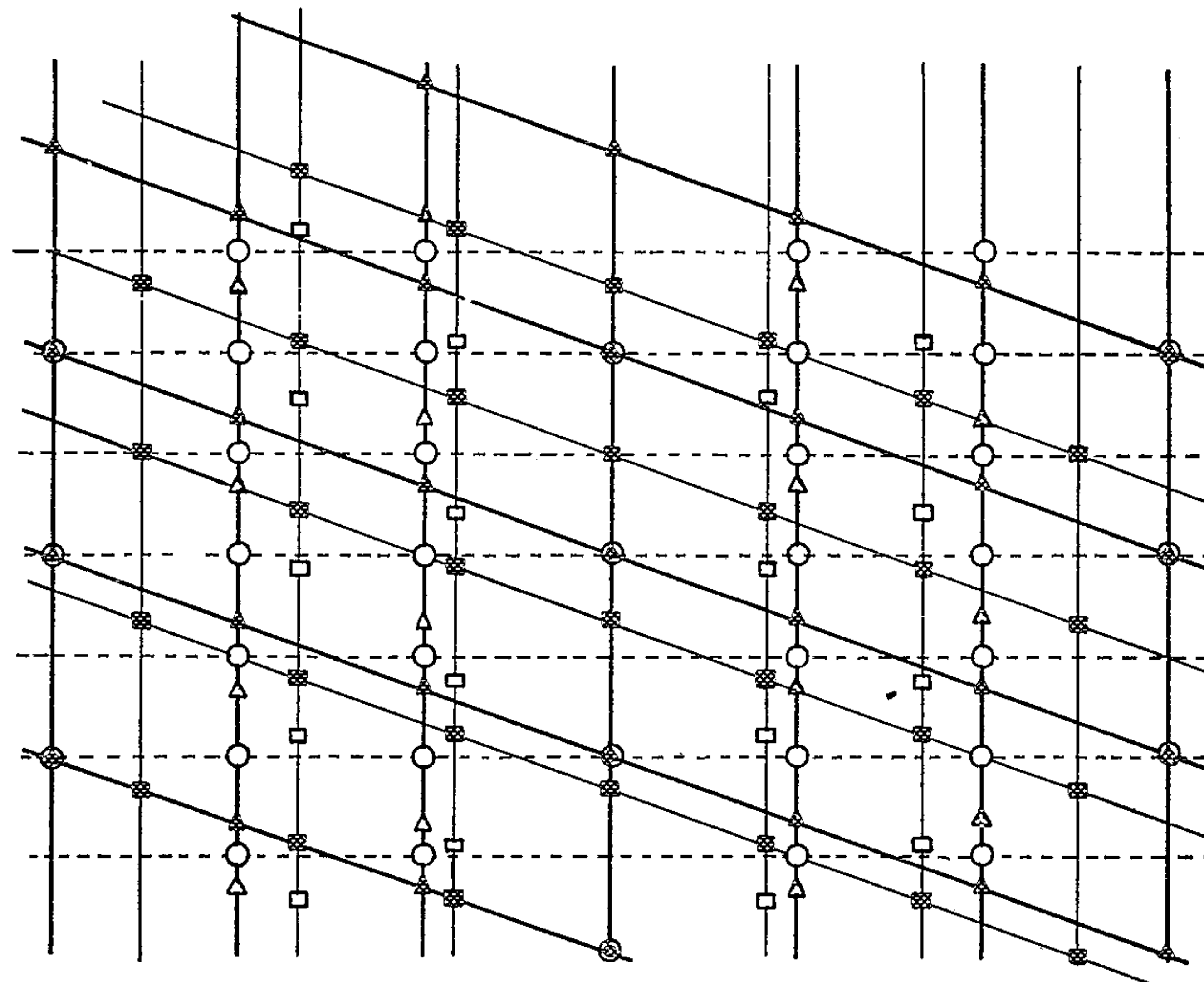


Diagramme.

dues à l'oxyde de cobalt subsistent.

L'oxyde de cobalt qui s'est formé lors de la deuxième évaporation existe donc sur toute l'épaisseur du dépôt.

(*) Séance du 9 mai 1960.

([1]) L. Lafourcade, P. Larroque et Nguyen Quat Ti, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 230.

([2]) J.-J. Couderc, J. Garigue, L. Lafourcade et Nguyen Quat Ti, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2037.

(Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Etude et mise au point expérimentale d'une diode à gaz à cathode chaude pour la réalisation d'un interrupteur hyperfréquence.* Note (*) de M. **Jean Godart**, présentée par M. Francis Perrin.

Il est montré que le temps de retard à l'allumage, et la puissance radioélectrique nécessaire à l'allumage d'une diode à gaz à cathode chaude, excitée par une énergie U. H. F., sont inférieurs à ceux d'une diode à gaz à électrodes froides. Ces diminutions sont d'autant plus importantes que la température de la cathode est plus élevée.

Nous avons entrepris l'étude d'un dispositif interrupteur de propagation d'ondes radioélectriques hyperfréquences de conception analogue à celle des dispositifs usuels, mais différent essentiellement par le remplacement de tube T. R. à électrodes froides, par une diode à gaz à cathode chaude suivant la proposition de M. Laporte.

L'interrupteur est formé par une diode à cathode frittée (103 C. S. F.) à grand pouvoir d'émission thermoélectrique, insérée dans une cavité résonante couplée à la ligne de transmission par un système d'iris circulaires à accord par vis. L'interruption de la propagation est produite par la brusque augmentation de la conductibilité de la diode, dès l'établissement d'un courant et par le désaccord qui en résulte pour la cavité.

Le dispositif interrupteur a d'abord été étudié, à bas niveau (faible puissance) et réalisé de façon à réduire au mieux la perte par insertion, afin de conserver le maximum de sensibilité à la réception; le taux d'ondes stationnaires et la largeur de bande correspondante ont été mesurés. Nous avons disposé comme générateur d'ondes U. H. F. d'un klystron réflexe VA 203 fournissant des ondes de 3 cm. Pour diminuer de la perte par insertion, la cavité a été munie de pièges U. H. F. diminuant les fuites bas niveau, et de couplages par iris accordés par vis, assurant une transmission et une surtension de cavité maximale.

La courbe (*fig.* 1) représente les variations de la perte par insertion en fonction de la fréquence pour un tube en pyrex et un tube en quartz. La courbe permet de délimiter le domaine d'utilisation en fréquences.

On notera en outre que la perte par insertion a été trouvée en première approximation sensiblement indépendante de la température de cathode.

La détermination plus précise du domaine de fonctionnement utile a été obtenue par l'étude du taux d'ondes stationnaires et de la largeur de bande. Les courbes 2 et 3 reproduisent respectivement les variations de ces grandeurs en fonction de la fréquence : le domaine de fréquence utilisée a été compris entre 9 210 à 9 330 MHz.

En nous plaçant dans ces conditions, nous avons entrepris :

1° une étude qualitative du temps de retard moyen à l'allumage;

2° une étude plus précise de la puissance radioélectrique hyperfréquence

nécessaire à l'allumage de la diode et de la puissance U. H. F. de fuite. Cette étude a été réalisée à haut niveau, avec comme générateur U. H. F. un magnétron fournissant des ondes de 3 cm ayant une puissance crête maximale de 40 kW. Cette puissance pouvant être modifiée de façon continue grâce à un diviseur de puissance variable.

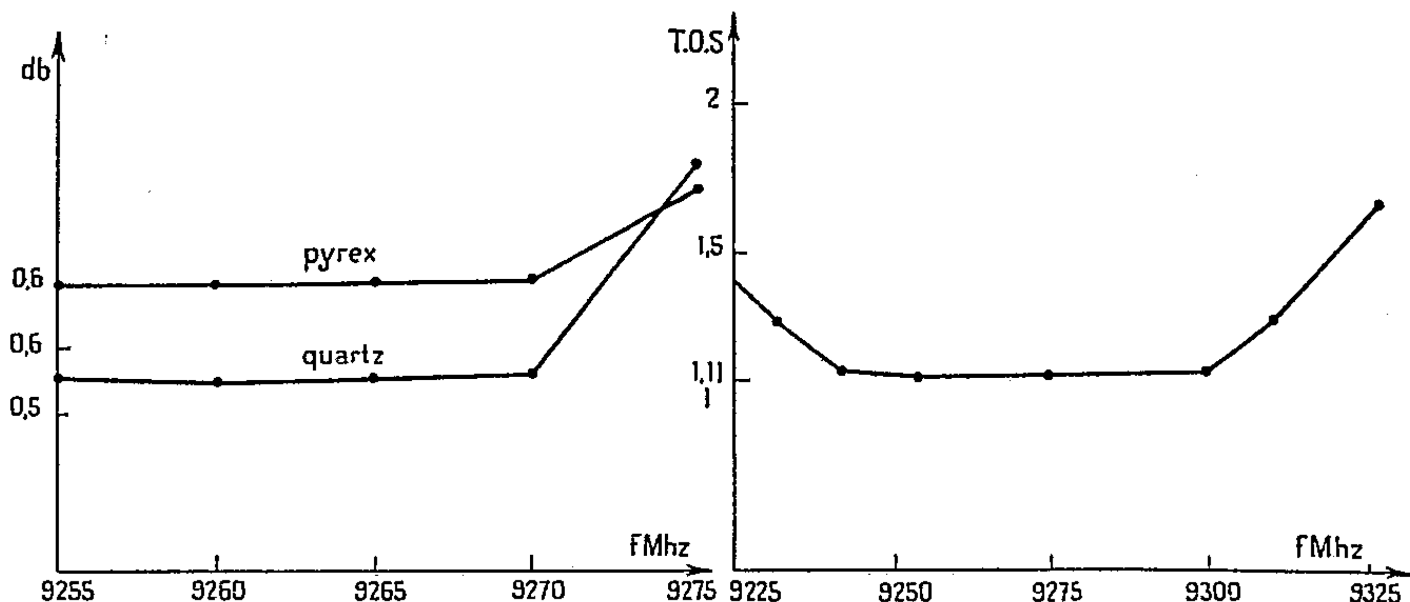


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Perte par insertion, en décibel, en fonction de la fréquence.
Fig. 2. — Courbe du taux d'ondes stationnaires en fonction de la fréquence.

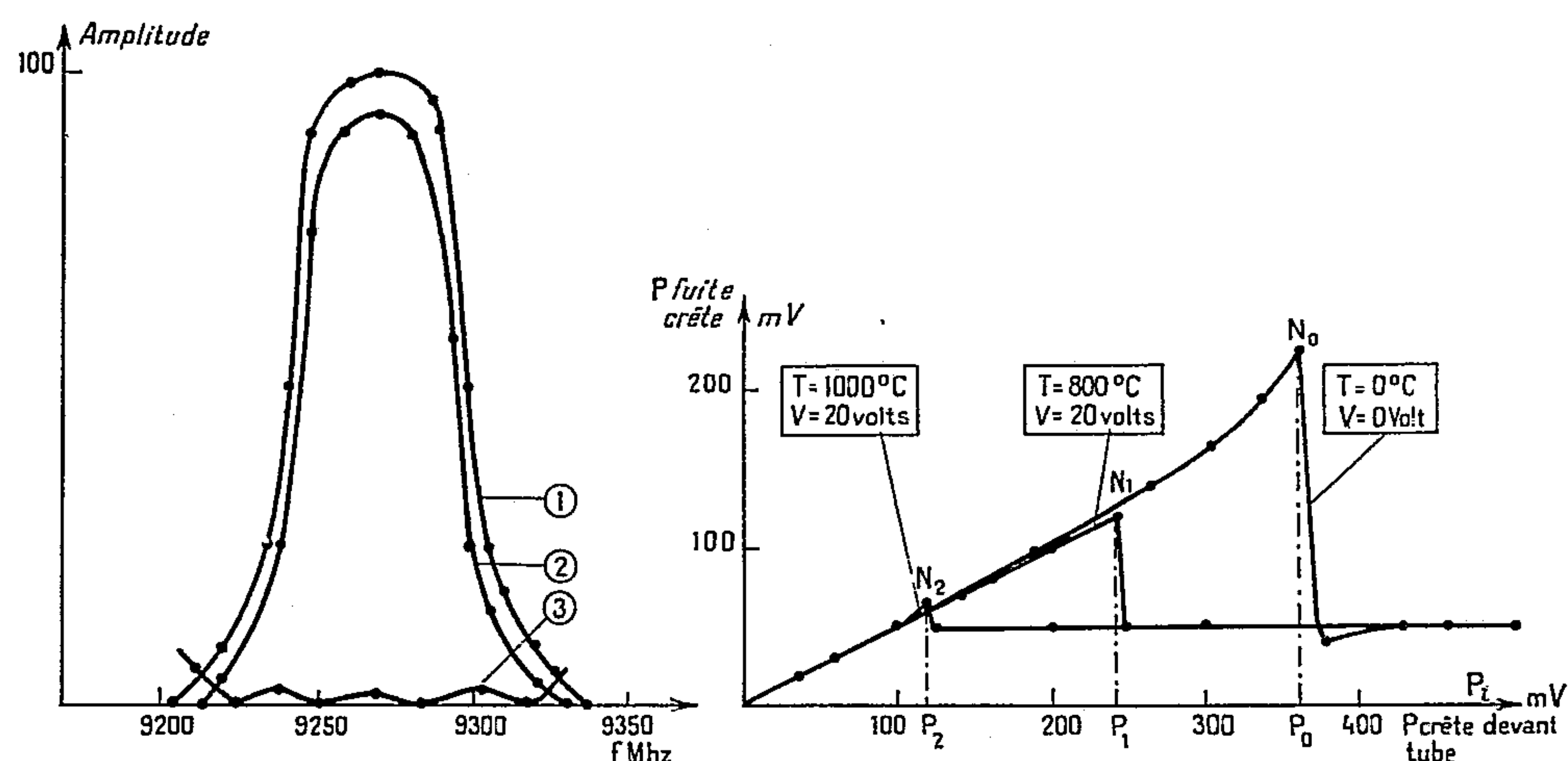


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Largeur de bande.
Courbes des amplitudes relatives en fonction de la fréquence.
Courbe 1 : Onde incidente.
» 2 : » transmise.
» 3 : » réfléchie.

Fig. 4. — Courbe donnant la puissance de fuite en fonction de la puissance incidente. Impulsion de 0,5 μs et 800 p/s.

1. *Retard à l'allumage.* — Il a été remarqué que pour une même puissance incidente l'on obtenait un allumage quasi instantané avec la diode à électrode chaude et un allumage très retardé, ou même pas d'allumage pour la même diode sans chauffage de la cathode : le retard moyen à l'allumage est une fonction décroissante de la température de cathode.

2. *Diminution du niveau d'allumage.* — Sur la figure 4 sont portés, respectivement en abscisse et en ordonnée, la puissance incidente et la puissance transmise (puissance de fuite) pour différentes températures de cathode. Les abscisses des points N_0, N_1, N_2, fournissent les valeurs des niveaux d'allumage pour différentes températures T_0 (cathode froide) $T_1 < T_2$.

Lorsqu'on augmente progressivement la puissance incidente, la puissance de fuite lui est d'abord proportionnelle, jusqu'à l'ionisation du tube qui provoque une diminution brusque de la puissance de fuite, celle-ci demeure ensuite constante lorsque la puissance incidente continue à augmenter.

Les discontinuités qui apparaissent aux points N_0, N_1, N_2, de la figure 4, se produisent pour des puissances incidentes P_0, P_1, P_2, d'autant plus faibles que la température de la cathode est plus élevée. En particulier, la discontinuité P_0 est relative à la diode fonctionnant en cathode froide.

En conclusion, le remplacement d'une diode à gaz à cathode froide par une diode à gaz à cathode chaude permet, grâce à la diminution du temps de retard à l'allumage et du niveau d'énergie U. H. F. nécessaire à l'ionisation de gaz, d'assurer à la réception, l'énergie de fuite radioélectrique étant moindre, une protection plus efficace de cristaux.

L'étude du temps d'établissement de la décharge U. H. F. et du temps de désionisation fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 9 mai 1960.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Modulation en fréquence d'un oscillateur stabilisé de Pound.* Note (*) de M. **Klaus Leibrecht**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons réalisé la stabilisation d'un klystron reflex 2K25, grâce à un dispositif proposé par Pound (1) et très amélioré, et nous l'avons complété par un montage permettant sa modulation en fréquence dans une plage étroite.

1. Pour une stabilisation sur une fréquence unique, le réglage du montage est relativement simple et rapide (2). Pour pouvoir effectuer la modulation, le réglage doit être exécuté beaucoup plus soigneusement, et l'on doit considérer quelques paramètres supplémentaires. Mais si toutes les parties du dispositif sont convenablement exécutées, un réglage systématique est possible.

2. *Les améliorations.* — 2.1. L'oscillateur M. F. est du type « Butler » stabilisé par quartz. Les deux chaînes d'amplification A_1 et A_2 (*fig.* 1)

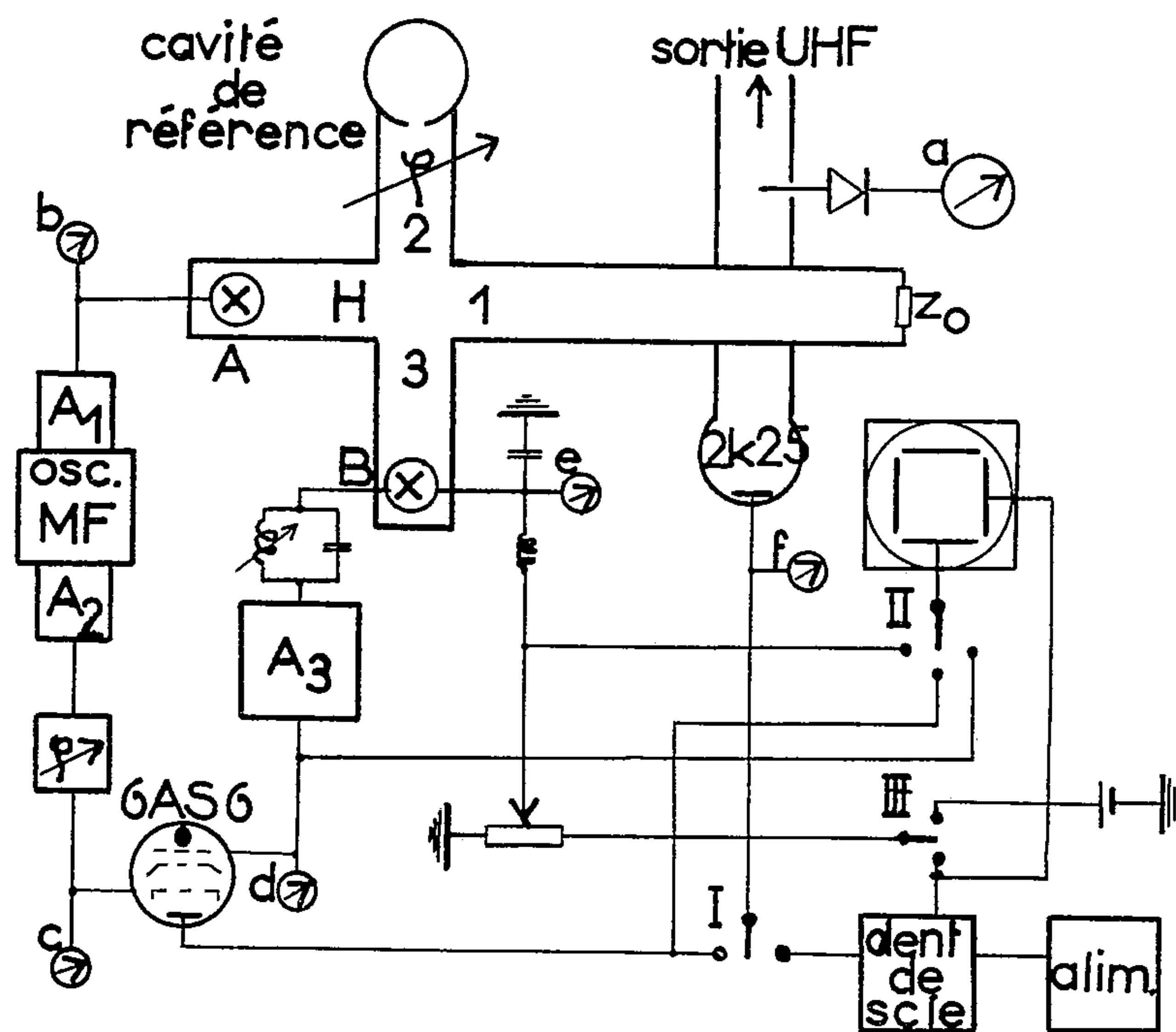


Fig. 1.

étant des amplificateurs à résonance aiguë, une stabilisation en fréquence de l'oscillateur augmente beaucoup la stabilité des amplitudes de sortie.

2.2. Le gain des deux amplificateurs A_1 et A_2 est réglable grâce à l'emploi de pentodes à pente variable et de résistances cathodiques réglables. Les amplitudes de sortie peuvent être surveillées en permanence avec des appareils de mesure *b* et *c* incorporés.

2.3. Un déphaseur M. F. réglable φ, agissant sur le signal de référence du détecteur synchrone permet une détection sans distorsion.

2.4. Un circuit résonnant M. F., monté directement à la sortie du cristal B, augmente le signal d'entrée de l'amplificateur A_3 de 20 dB environ.

2.5. Un galvanomètre *a*, relié à une sonde détectrice placée dans le guide d'ondes de sortie, contrôle en permanence le niveau d'énergie U. H. F. et permet de travailler toujours au milieu du mode du klystron pour éviter toute modulation de l'amplitude H. F. dans le discriminateur.

3. *La modulation.* — Le signal destiné à moduler en fréquence le générateur U. H. F. est appliqué au cristal B : en faisant varier la polarisation d'une diode montée dans un guide d'ondes, on fait varier l'impédance H. F. de ce montage et par suite le coefficient de réflexion.

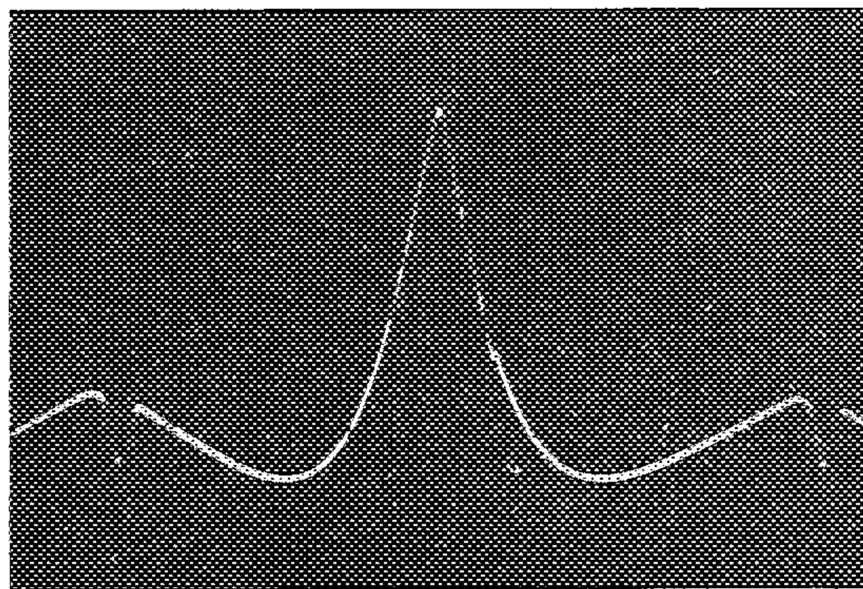


Fig. 2.

L'onde ainsi réfléchie par le cristal B se propage dans le bras H du discriminateur, est modulée en amplitude par le cristal A et retourne au cristal B. Il apparaît donc un signal d'erreur M. F. qui provoque une déviation de la fréquence du klystron par rapport à celle de la cavité de référence. Il s'agit d'un simple déplacement du point de fonctionnement sur la courbe de discrimination, et l'on conserve entièrement la stabilisation pour chaque fréquence ainsi obtenue.

La déviation de fréquence est limitée par la largeur de la courbe de discrimination. Cette largeur est identique à la « bande passante » de la cavité de référence et est de l'ordre de 1 MHz pour les cavités utilisées.

4. *Le réglage.* — Pour le réglage avant stabilisation, on module le klystron de façon classique [2]. Pour un réglage optimal il faut observer deux points :

4.1. La phase de l'onde qui se propage dans le discriminateur U. H. F. doit être réglée de façon que le cristal B détecte le signal représenté sur la figure 2. Il s'agit de la courbe de dispersion de la cavité de référence redressée, dont la phase varie de 180° au passage par le point f_0 [*voir* référence [2], éq. (16), p. 71].

4.2. Pour le détecteur synchrone, cette différence de phase des deux moitiés du signal est bien distincte. La phase de la tension de référence doit être réglée de façon à faire apparaître la courbe de la figure 3 à la sortie du détecteur synchrone; cette tension de sortie est injectée dans le réflecteur du klystron.

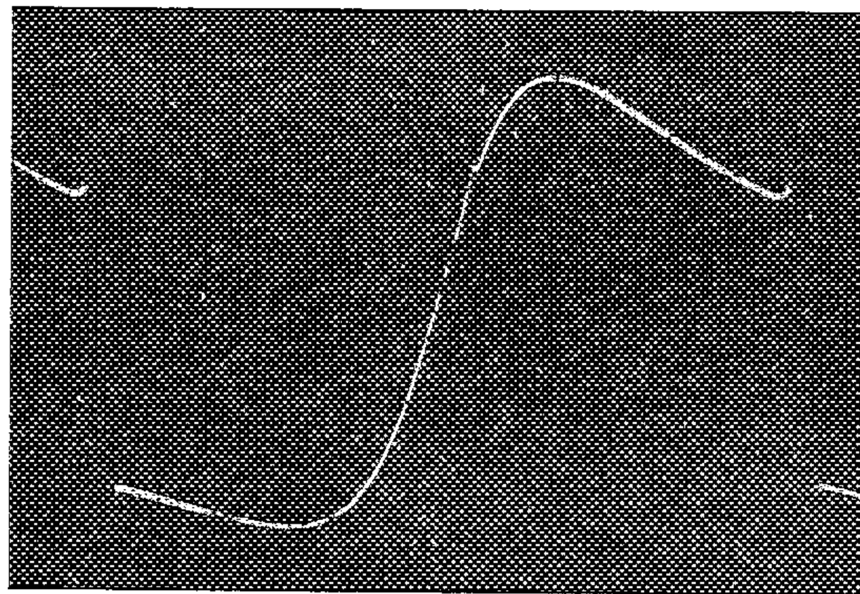


Fig. 3.

5. Pour moduler la fréquence stabilisée, on applique le signal de modulation au cristal B (amplitude maximale de 3oo à 4oo mV). La modulation se traduit par une modulation de la tension du réflecteur et peut être observée avec un oscilloscope.

L'efficacité du signal et la linéarité de la modulation dépendent beaucoup de tous les réglages précédents.

6. En appliquant un signal en dent de scie de tension crête 2oo mV, nous avons observé une modulation de la tension du réflecteur en dent de scie très linéaire et d'une hauteur de 2,1 V, ce qui correspond à une modulation de fréquence de 2,4 MHz. La cavité de référence avait un Q assez faible. Le facteur de stabilisation $S = df_0/df$, était de 10^4 environ (df_0, déviation de fréquence sans stabilisation; df, déviation de fréquence avec stabilisation).

En utilisant des cavités ayant des facteurs de surtension plus élevés, on peut augmenter considérablement la stabilité mais la plage maximale de modulation décroît.

(*) Séance du 9 mai 1960.

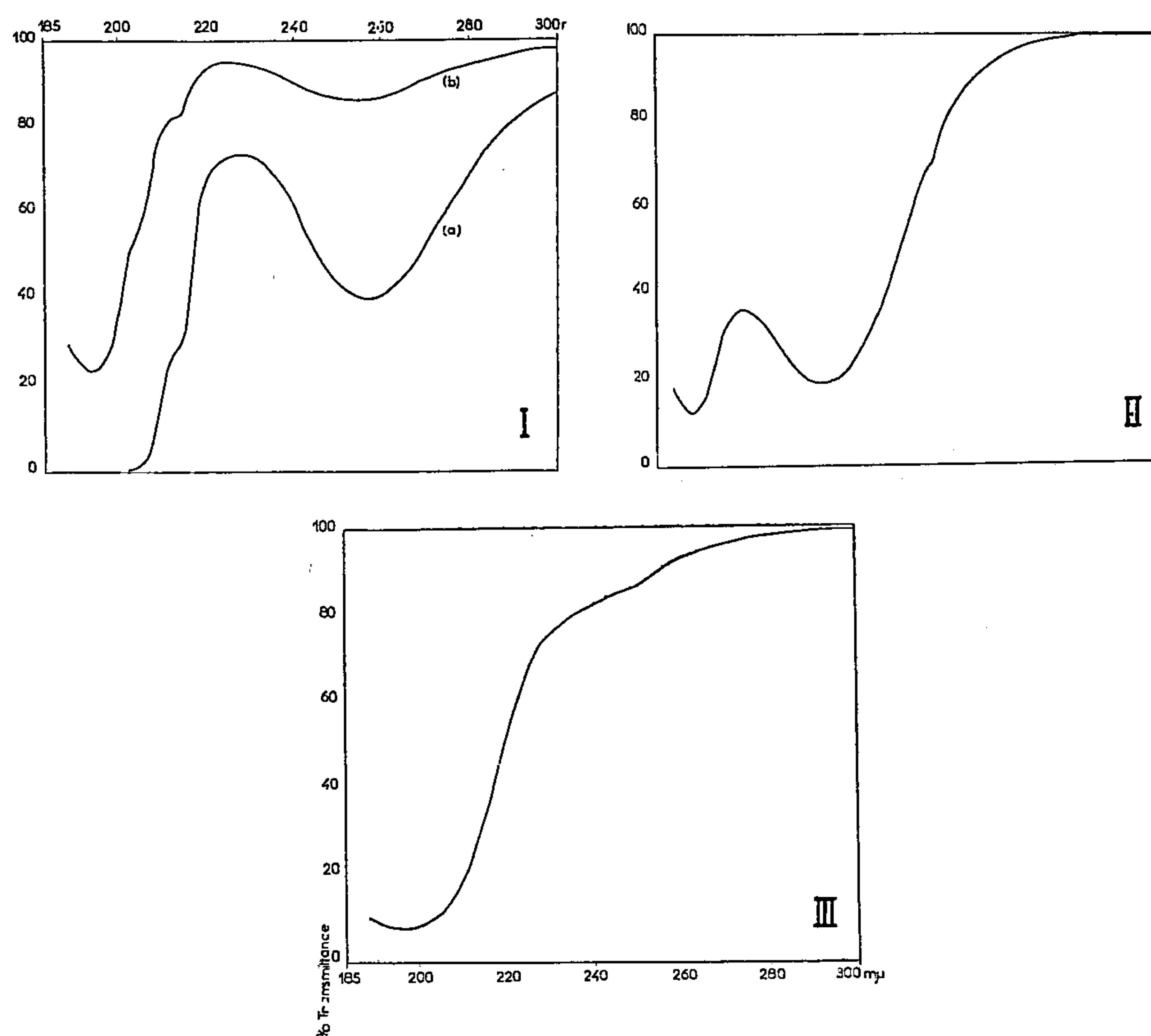
(1) MONTGOMERY, " *Technique of Microwave Measurements* ", chap. I, II.

(2) HERVÉ, *Comptes Rendus*, t. 241, 1955, p. 746.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Absorption ultraviolette de composés acétyléniques. Halogéno-*1 *alcynes*-1. Note (*) de MM. **René Romanet** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a vu ([1]) que les alcynes-1 à chaîne droite de C_5 à C_9 inclus présentent, à la limite de l'ultraviolet classique, une faible absorption de caractéristiques fixes (λ_{max} à 1 865 Å environ avec ε_{max} de l'ordre de 450). La substitution de l'hydrogène acétylénique vrai par un radical méthyle provoque un effet bathochrome ($\Delta\lambda_{max} = 40$ Å) et un effet hyperchrome (ε_{max} passant de 450 à 850).



Absorption ultraviolette des halogéno-1 octynes-1 (courbes en transmittance corrigées); solvant : heptane; épaisseur utile : 1,01 mm.

(I) Iodooctyne { a. $c = 12,5.\ 10^{-3}$ mole/l, b. $c = 2,10.$ » »

(II) Bromooctyne : $c = 12,5.$ » »

(III) Chlorooctyne : $c = 12,01$ » »

Si nous considérons la substitution de l'hydrogène acétylénique par un halogène X nous devons prévoir :

— un effet inductif de signe contraire, X étant plus électronégatif que H (effet — I);

— un effet de conjugaison plus marqué que dans le cas de la conjugaison réduite (hyperconjugaison) due au substituant CH_3 : conjugaison entre le doublet libre p_y de l'halogène ($3\,p_y$, $4\,p_y$ ou $5\,p_y$ suivant que X = Cl, Br ou I) et le doublet $2\,\pi_y$ de la triple liaison C≡C; conjugaison entre le doublet libre p_z de l'halogène ($3\,p_z$, $4\,p_z$ ou $5\,p_z$) et le doublet $2\,\pi_z$ de C≡C. On est en présence d'un effet mésomère + M.

Ces deux effets sont de signe contraire et l'on peut penser que c'est l'effet inductif qui l'emporte.

Les halogéno-1 alcynes-1, utilisés dans cette étude, proviennent de préparations du laboratoire ([2]). Ils ont été purifiés par distillation de précision sous pression réduite en atmosphère d'azote. Les fractions utilisées pour l'étude spectroscopique avaient une pureté de l'ordre de 99,5 % déterminée par chromatographie en phase vapeur. Les solutions ont été préparées sitôt après distillation et les spectres d'absorption enregistrés immédiatement.

L'étude spectroscopique a été faite dans les conditions précisées précédemment ([1]); solvant : heptane. La figure donne les courbes de transmittance pour les halogéno-1 octynes-1 (courbes corrigées pour la lumière diffusée). Les autres alcynes-1 donnent des enregistrements pratiquement identiques. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau ci-dessous;

Halogéno-1 alcynes-1.	Solutions dans l'heptane.		
	C (mole/l) $\times 10^2$.	λ_{max} (Å).	ε_{max} (mole^{-1}.l.cm^{-1}).
Iodopentyne...	12,5 et 2,51	1 925	3 040
		2 000 (*)	-
		2 115 (*)	-
		2 553	340
Iodohexyne....	12,2 et 2,03	1 925	3 050
		2 005 (*)	-
		2 115 (*)	-
		2 555	335
Iodoheptyne...	12,5 et 1,90	1 920	3 000
		2 000 (*)	-
		2 120 (*)	-
		2 555	335
Iodooctyne....	12,5 et 2,10	1 920	3 000
		2 000 (*)	-
		2 120 (*)	-
		2 557	340
Bromopentyne..	12,3	1 890	750
		2 195	525
		2 450 (*)	-
Bromohexyne..	12,1	1 890	740
		2 197	525
		2 450 (*)	-
Bromoheptyne..	12,5	1 890	750
		2 195	530
		2 450 (*)	-
Bromooctyne..	12,5	1 890	750
		2 195	525
		2 450 (*)	-
Chloropentyne.	11,6	1 940 (**)	950
		2 300 (*)	-
		2 500 (*)	-
Chlorohexyne..	11,8	1 940 (**)	960
		2 300 (*)	-
		2 500 (*)	-
Chloroheptyne.	12,1	1 940 (**)	950
		2 300 (*)	-
		2 500 (*)	-
Chlorooctyne..	12,0	1 940 (**)	950
		2 300 (*)	-
		2 500 (*)	-

(*) Épaulement.
(**) Bande très large.

ces résultats sont corrigés pour la lumière diffusée et les réserves faites précédemment ([1]) pour la zone 1860-1900 Å restent valables naturellement. Ils sont assez remarquables.

Si l'on considère, pour les substitutions de l'halogène, l'ordre I, Br, Cl, c'est-à-dire l'ordre des électronégativités croissantes, on observe :

— pour les dérivés iodés, une bande vers 1930 Å relativement intense ($\varepsilon_{max} = 3\,000$) et une large bande d'absorption faible à 2 555 Å ($\varepsilon_{max} = 340$);

— pour X = Br, ces deux bandes s'éloignent du visible, la première faiblement tout en devenant moins intense ($\lambda_{max} = 1\,890$ Å; $\varepsilon_{max} = 750$), la seconde notablement tout en devenant plus intense ($\lambda_{max} = 2\,195$ Å; $\varepsilon_{max} = 525$);

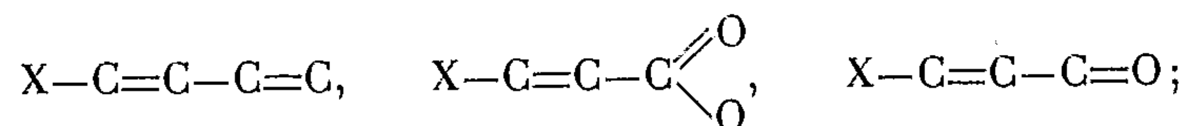
— pour X = Cl, l'évolution des deux bandes s'est poursuivie de façon analogue, et elles sont devenues trop proches l'une de l'autre pour pouvoir être séparées par l'instrument dans cette région spectrale. On obtient une bande très large, dont le centre est vers 1 940 Å, avec $\lambda_{max} = 950$.

La bande, vers 1 900 Å, des halogéno-1 alcynes-1 correspond certainement à la bande obtenue dans cette même région pour les alcynes-1 et -2.

Les résultats obtenus sont à rapprocher des résultats suivants :

1° En ce qui concerne la bande vers 1 900 Å :

— effets bathochromes croissants dans l'ordre Cl, Br pour la bande K des systèmes éthyléniques suivants ([3]), ([4]) :



— effets bathohyperchromes croissants dans l'ordre F, Cl, Br, I pour la bande E des manohalogénobenzènes ([4]).

2° En ce qui concerne la nouvelle bande :

— effets bathohypochromes croissants dans l'ordre F, Cl, Br, pour l'absorption B des monohalogénobenzènes ([4]), ([5]), ([6]); mais ces effets sont plus marqués pour les halogéno-1 alcynes-1.

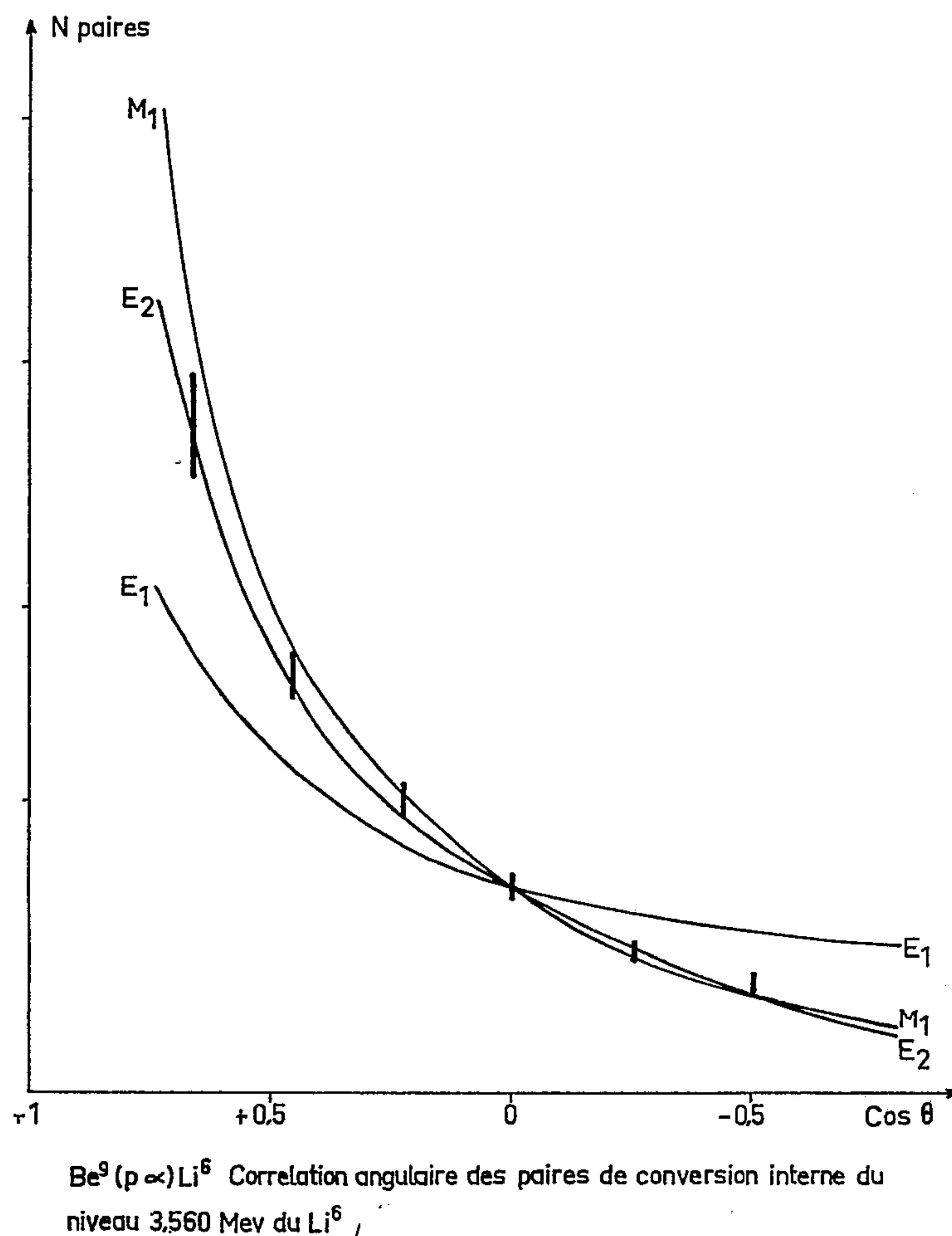
(*) Séance du 9 mai 1960.
([1]) B. Wojtkowiak et R. Romanet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2865.
([2]) B. Wojtkowiak (sous presse).
([3]) K. Bowden, E. Braude et E. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 948.
([4]) K. Bowden et E. Braude, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1068.
([5]) G. Förster et J. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B, 35, 1937, p. 343.
([6]) W. Robertson et F. Matsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5252.

(*Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences de Caen.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Corrélation angulaire des paires de conversion interne de la transition* 3,560 MeV *du* ^{6}Li. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Gilbert Sutter**, **Fernand Scheibling**, **Pierre Mennrath**, **Pierre Chevallier** et **Raymond Armbruster**, présentée par M. Louis de Broglie.

La réaction ^{9}Be (p, α) présente une forte résonance pour une énergie de protons de 2,56 MeV. Cette résonance est attribuée à ^{9}Be (p, α) ^{6}Li*, avec ^{6}Li dans un état excité à 3,560 MeV. Ce niveau se désexcite par émission γ plutôt que par cassure en une particule α et un deutéron.

Nous avons entrepris d'étudier cette transition électromagnétique par la méthode de corrélation angulaire des paires de conversion interne.



Be^9 (p α) Li^6 Correlation angulaire des paires de conversion interne du niveau 3,560 Mev du Li^6

La boîte de corrélation est une cloche à vide dans laquelle se trouvent les scintillateurs (NE 102) et les photomultiplicateurs. L'ensemble de ce dispositif expérimental a été décrit précédemment ([1]), ([2]). Ce dispositif a été modifié notamment par l'introduction d'adaptateurs d'impédance

à transistors. La cible utilisée était du béryllium métallique d'une épaisseur de 60 keV pour une énergie de protons de 2,56 MeV. Le nombre de paires par proton mesuré a été de $1,7.10^{-12}$ paire/proton pour un angle entre négaton et positon de 90°, des angles solides $\Omega_{e-} = \Omega_{e+} + = 1,6.10^{-2}$ et une discrimination de 250 keV. La figure montre les points expérimentaux normalisés à l'angle 90° avec les courbes théoriques dipolaire électrique E_1, quadrupolaire électrique E_2 et dipolaire magnétique M_1. Ces courbes théoriques ont été calculées en tenant compte des atténuations provoquées par les angles solides. On voit que la transition est magnétique dipolaire ou électrique quadrupolaire, la mesure ne permettant pas de distinguer ces deux possibilités.

Comme le niveau fondamental de ^{6}Li a un spin 1 et une parité positive, notre résultat donne, pour le deuxième niveau excité, une parité positive. Il est d'autre part en accord avec d'autres auteurs qui trouvent un spin 0 ([3]) et une multipolarité très probablement magnétique dipolaire ([4]), ([5]), ([6]), ([7]).

(*) Séance du 25 avril 1960.

([1]) S. GORODETZKY, P. CHEVALLIER, R. ARMBRUSTER, A. GALLMANN et G. SUTTER, *Nuclear Physics*, 7, n° 6, 1958, p. 672.

([2]) S. GORODETZKY, P. CHEVALLIER, R. ARMSBRUSTER, G. SUTTER et A. GALLMANN, *Nuclear Physics*, 8, n° 4, 1958, p. 412.

([3]) STULZFUS, FRIICHTENICHT et NELSON, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1, 1956, p. 329.

([4]) MACKIN, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 648.

([5]) ROSE et WARBURTON, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 1468.

([6]) LERESQUE et SHAFROTH, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2, 1957, p. 303.

([7]) WAY, *Nuclear Data Cards*, National Research Council, Washington, D. C., 1958.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Utilisation de la fonction aléatoire* $X(t) = \pm 1$ *à l'étude des lois de désintégration de radioéléments à filiations.* Note de MM. **Gilbert Landaud** et **Claude Mabboux**, présentée par M. Francis Perrin.

Calcul de la fonction d'autocorrélation de la réponse d'un système présentant deux états stables lorsqu'il est déclenché par les impulsions délivrées par un détecteur de particules soumis au rayonnement d'un élément radioactif. On traite le cas d'une désintégration en deux temps correspondant à une filiation radio-active ou à la présence d'un état métastable, et l'on tient compte de la proportion du nombre des mères au nombre des filles détectées.

Introduction. — La mesure de la durée de vie d'états métastables de corps radioactifs dans le domaine de 10^{-9} s présente certaines difficultés.

Afin d'éviter celles inhérentes aux méthodes de coïncidences retardées ([1]), considérons l'ensemble E des événements aléatoires $\mathcal{E}_i$, $\mathcal{E}_{i+1}$, ... constitué par l'émission de particules radioactives (aucune différentiation n'étant faite entre mères et filles).

A cet ensemble E, on associe la fonction aléatoire $X(t) = \pm 1$ ([2]) basculant alternativement entre $+1$ et -1 à l'apparition de chaque événement $\mathcal{E}_i$ [physiquement $X(t)$ correspond à la réponse d'une bascule bistable aux excitations d'un détecteur].

L'étude du coefficient de corrélation $C(h) = E\{X(t)\,X(t+h)\}$ de $X(t)$ en fonction du retard h ([3]) ou l'étude du spectre de l'énergie moyenne $A(\nu)$ de $X(t)$ ([4]) en fonction de la fréquence ν ([2]), permet de déduire la loi de probabilité du corps radioactif envisagé.

Calcul du coefficient de corrélation $C(h)$ *de* $X(t) = \pm 1$ *dans un processus de désintégration mère-fille.* — Soit $F(t)$, la probabilité pour qu'une mère naissant à l'instant o, ne soit pas désintégrée à l'instant t.

On suppose qu'un appareil détecte un pourcentage de α mères et β filles, les mères étant produites avec une densité moyenne ρ_0, suivant un processus de Poisson.

Si n est le nombre d'impulsions enregistrées entre o et h,

$$X(0)\,X(h) = \pm 1 = \cos n\pi$$

et il s'ensuit que

$$C(h) = E\{X(0)\,X(h)\} = E(e^{i\pi n}).$$

Soient n_1 le nombre de particules détectées entre o et h, provenant de la désintégration d'une fille dont la mère est née à $t < 0$ et n_2 celui provenant de mères, naissant entre o et h et éventuellement de leurs filles.

$n = n_1 + n_2$, n_1 et n_2 étant des variables aléatoires indépendantes, on obtient alors

$$C(h) = E(e^{i\pi n}) = E(e^{i\pi n_1})\,E(e^{i\pi n_2}) \qquad \text{et} \qquad \operatorname{Log} C(h) = \operatorname{Log} E(e^{i\pi n_1}) + \operatorname{Log} E(e^{i\pi n_2}).$$

Pour calculer $\operatorname{Log} E(e^{i\pi n_1})$ subdivisons $[-\infty, 0]$ en petits intervalles

$\Delta\theta_s$ $[\theta_s, \theta_{s+1}]$ et posons X_s la variable aléatoire égale à $+1$ si les deux événements suivants sont simultanément vérifiés :

I. Une mère naît sur l'intervalle $[\theta_s, \theta_{s+1}]$.

II. Sa fille naît entre o et h et est détectée.

Sinon posons $X_s = 0$. Dans ces conditions $n_1 = \Sigma_s X_s$ et les X_s étant indépendants :

$$\text{Log}\, E(e^{i\pi n_1}) = \Sigma_s \text{Log}\, E(e^{i\pi X_s}),$$
$$E(e^{i\pi X_s}) = 1 - 2\,\text{Prob}\,(X_s = 1) = 1 - 2\rho_0\beta[F(-\theta_s) - F(-\theta_s + h)]\Delta\theta.$$

Lorsque $\Delta\theta$ tend vers zéro, il en résulte que Log $E(e^{i\pi X_s})$ est équivalent à

$$-2\rho_0\beta[F(-\theta_s) - F(-\theta_s + h)]\,d\theta.$$

et

$$\text{(1)} \qquad \text{Log}\, E(e^{i\pi n_1}) = -2\rho_0\beta\int_{-\infty}^{0} [F(-\theta) - F(-\theta + h)]\,d\theta$$

Le calcul de $E(e^{i\pi n_2})$ s'effectue de la même manière. Subdivisons $[0, h]$ en petits intervalles $\Delta\theta_k[\theta_k, \theta_{k+1}]$ et définissons les catégories d'événements suivantes :

I. Une mère naît entre θ_k et θ_{k+1}.

II. L'une des trois éventualités suivantes se produit :

a. cette mère est détectée et sa fille naît à $t > h$;

b. cette mère est détectée et sa fille naît à $t = t_1$, $0 < t_1 < h$, mais elle n'est pas détectée;

c. la mère n'est pas détectée, mais sa fille naît à $t = t_2$, $0 < t_2 < h$ et est détectée.

III. La particule mère est détectée, sa fille naît à $t = t_3$, $0 < t_3 < h$ et est également détectée.

Posons Y_k la variable aléatoire égale à $+1$ si les événements I et II se produisent simultanément; $Y_k = 2$ si ce sont les événements I et III qui se produisent. Enfin posons $Y_k = 0$ pour tout autre possibilité.

Dans ces conditions

$$n_2 = \Sigma_k Y_k \quad \text{et} \quad \text{Log}\, E(e^{i\pi n_2}) = \Sigma_k \text{Log}\, E(e^{i\pi Y_k}),$$
$$E(e^{i\pi Y_k}) = 1 - 2\,\text{Prob}\,(Y_k = 1).$$

L'événement II est la somme des événements disjoints a, b, c, donc la probabilité de réunion est la somme des probabilités de chaque éventualité, les probabilités des éventualités a, b, c étant respectivement

$$\rho_0\alpha F(h - \theta_k)\,\Delta\theta, \qquad \rho_0\alpha(1-\beta)[1 - F(h - \theta_k)]\,\Delta\theta, \qquad \rho_0\beta(1-\alpha)[1 - F(h - \theta_k)]\,\Delta\theta.$$

Lorsque $\Delta\theta$ tend vers zéro,

$$\text{(2)} \qquad \text{Log}\, E(e^{i\pi n_2}) = -2\rho_0\int_0^h \{\alpha F(h-\theta) + \alpha(1-\beta)[1 - F(h-\theta)] + (1-\alpha)\beta[1 - F(h-\theta)]\}\,d\theta.$$

Finalement, en additionnant les équations (1) et (2), $C(h)$ est explicité en fonction de $F(t)$.

Application. — Posons $F(t) = (1/\lambda)\, e^{-h/\lambda}$, λ, durée de vie de l'état métastable, d'où la relation entre $C(h)$ et λ,

$$-\frac{1}{2}\rho_0 \operatorname{Log} C(h) = (\alpha + \beta - 2\alpha\beta)\, h + 2\alpha\beta\lambda\left(1 - e^{-\frac{h}{\lambda}}\right).$$

Conclusion. — Il est physiquement très simple d'obtenir la fonction aléatoire $X(t) = \pm 1$. D'autre part, $X(t)$ ne prenant que deux valeurs $+1$ ou -1, la réalisation technique d'un corrélateur ou d'un analyseur énergétique harmonique se simplifie considérablement. Aussi pensons-nous que ces deux méthodes d'analyse peuvent être, par exemple, employées pour mesurer des durées de vie d'états métastables de l'ordre de 10^{-4} s.

Ce travail a été effectué avec la collaboration de M. Malliavin.

(1) LINDSTROM et CRASEMAN, *Rev. Scient. Instr.*, 30, 1959, p. 362.
(2) MABBOUX-TARIEL et MABBOUX, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1509.
(3) BLANC-LAPIERRE et DUMONTET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1216.
(4) $A(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(h)\, e^{-2i\pi\nu h}\, dh.$

(*Laboratoire de Physique corpusculaire, Faculté des Sciences, Caen.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Preuve de l'existence d'une pression optimale à l'intérieur des sources haute fréquence à diaphragme donnant des ions positifs d'argon.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc** et **André Degeilh**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On étudie la variation du courant ionique extrait d'une source à excitation haute fréquence remplie d'argon, en fonction du débit du gaz : l'intensité du courant est maximale quand la pression dans la source est de 21,5 μ de mercure. Cette valeur maximale passe de 750 μA pour un débit de 0,2 cm³/h à 1700 μA pour un débit de 25 cm³/h (tension d'extraction, 4 000 V; tension d'accélération, 15 000 V).

On trouvera dans nos publications antérieures (¹) la description de la source d'ions et du dispositif de mesure de la pression dans la source. La figure 3 donne la disposition géométrique des diaphragmes employés; leurs diamètres φ sont de 0,4, 0,8, 1, 1,2, 1,6, 2, 2,2, 2,6 et 3 mm. La vitesse de pompage est de 600 l/s. Dans toutes nos mesures, la tension d'extraction a été maintenue égale à 4 000 V; la fréquence du générateur haute fréquence (H. F.) (puissance de 40 W) est de 195 MHz.

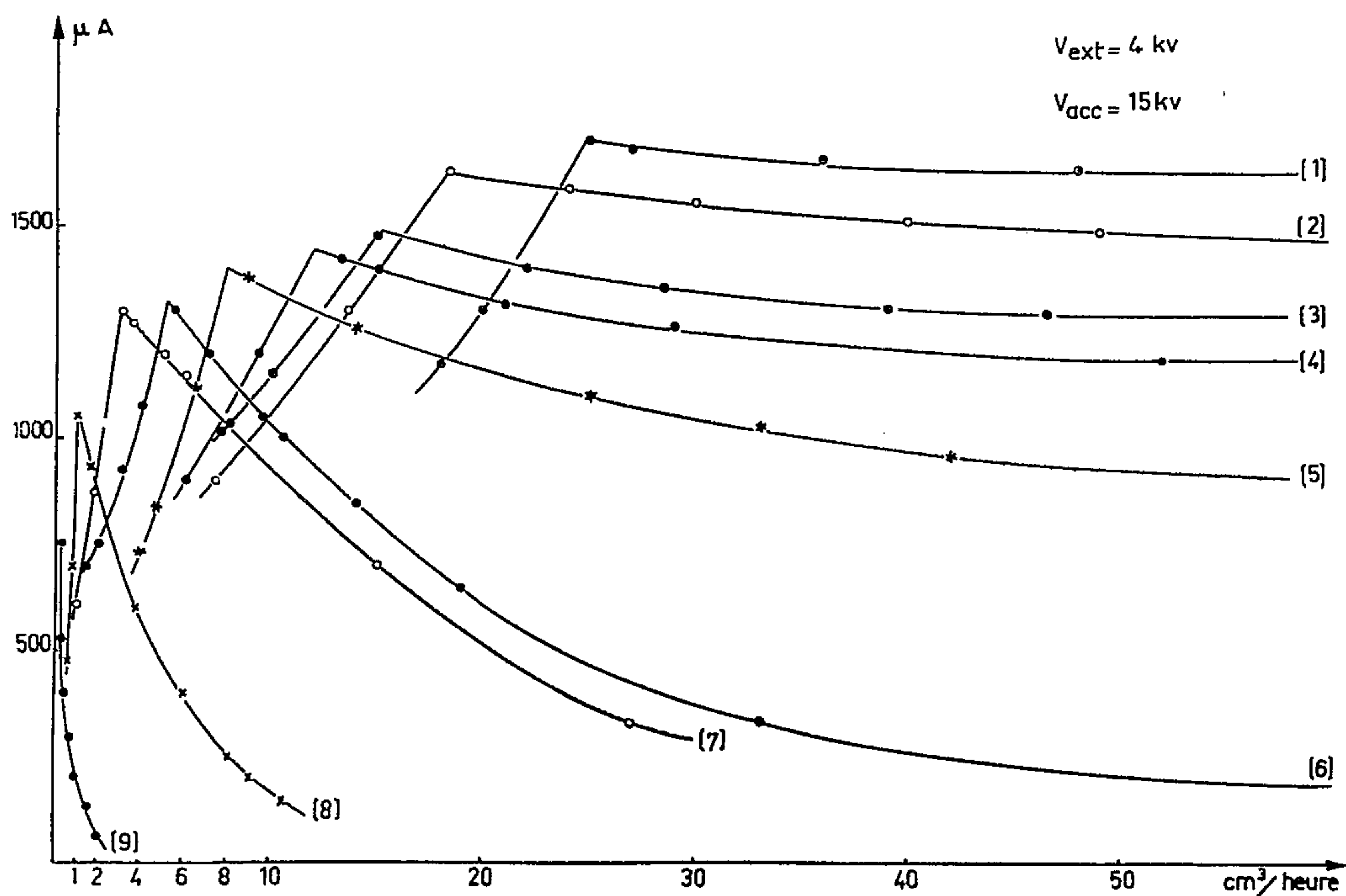


Fig. 1.

Variation du courant ionique en fonction du débit d'argon. — La réserve d'argon est maintenue sous la pression atmosphérique, au fur et à mesure qu'on introduit le gaz dans la source; le débit mesuré correspond ainsi aux conditions normales de température et de pression. On trouvera sur

la figure 1 la variation de l'intensité du courant ionique avec le débit, dans le cas où la tension d'extraction est égale à 15 000 V : les courbes présentent toutes un maximum. L'existence d'un tel maximum avait été signalée dans le cas de l'hydrogène ([2]), ([3]). On remarquera qu'en augmentant

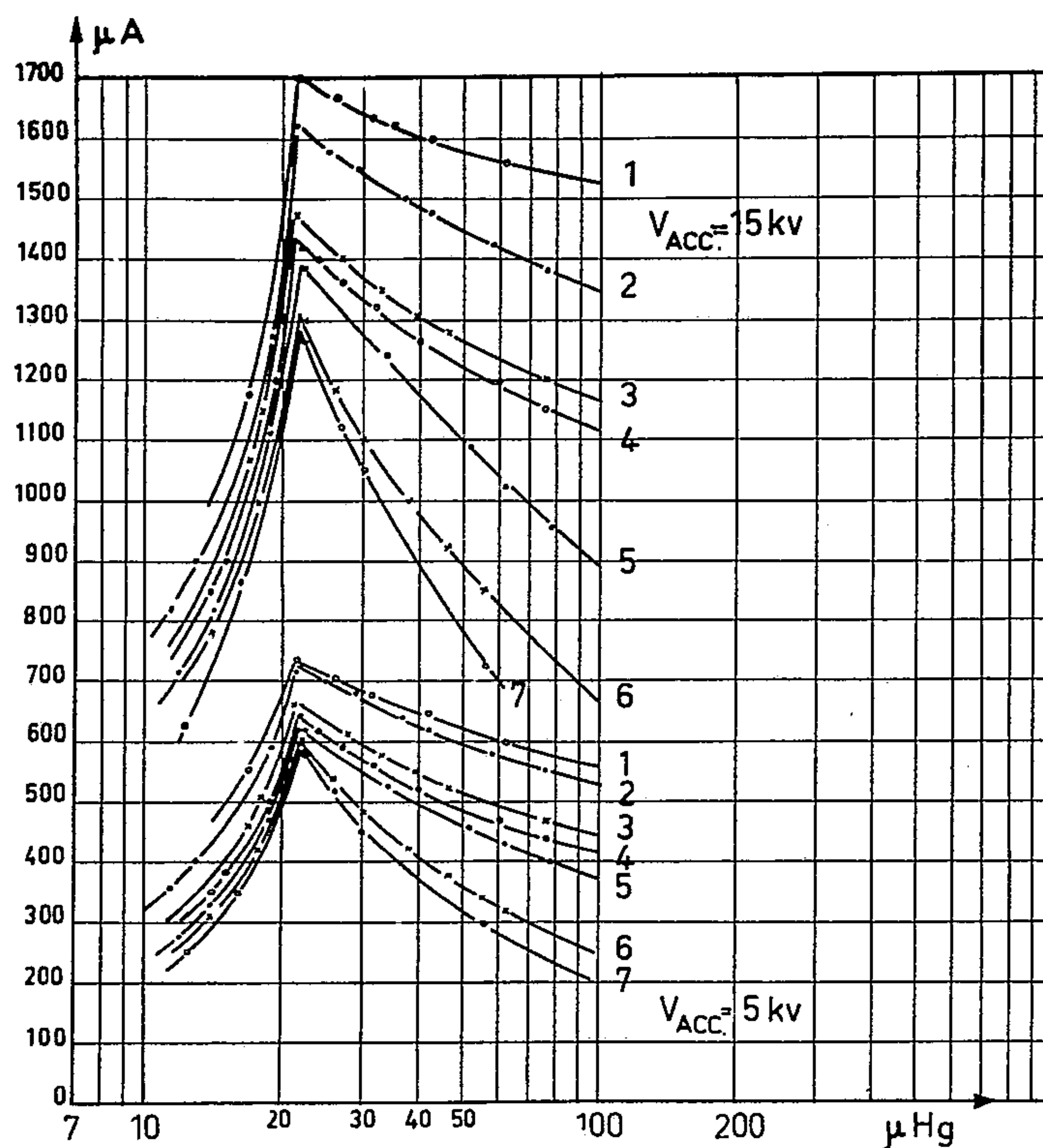


Fig. 2.

de 1 à 3 mm la valeur de φ, on gagne peu sur la valeur de l'intensité maximale (1 300 à 1 700 μA), alors que le débit gazeux est fortement augmenté (3 à 25 cm³/h).

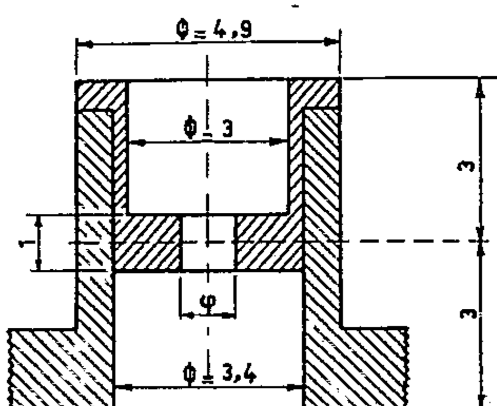


Fig. 3.

Mise en évidence d'une pression optimale. — Pour chaque valeur du débit gazeux, la pression dans la source est mesurée, et la figure 2 donne la variation du courant ionique avec cette pression, pour des tensions d'accélération de 5 à 15 kV. Certains auteurs ([4]), ([5]), opérant sans diaphragme, et avec un canal d'extraction de diamètre donné, ont montré que la courbe

du courant en fonction de la pression passe par un maximum. Nous prouvons ici que, quel que soit le diamètre du diaphragme, il existe une pression optimale constante, les conditions d'excitation et d'extraction restant les mêmes. Cette pression doit correspondre à la probabilité maximale d'ionisation à l'intérieur de la source. Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des mesures :

φ (mm).	0,4.	0,8.	1.	1,2.	1,6.	2,	2,2.	2,6.	3.
N° correspondant sur les courbes.	9.	8.	7.	6.	5.	4.	3.	2.	1.
Débit (cm³/h) correspondant à l'intensité maximale...	0,2	1	3	5	8	12	15	18,5	25
Intensité maximale (μA) V_{acc} = 5 kV...	260	450	600	610	620	640	670	710	730
Intensité maximale (μA) V_{acc} = 15 kV...	750	1050	1300	1325	1400	1450	1490	1625	1700
Pression dans la source (μ Hg)................	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5
Pression dans la chambre d'observation (mμ Hg) (1).	1,8	2,8	3,6	4,5	10	13	15	18	25

Il reste à déterminer l'influence sur cette pression optimale, de la puissance du générateur haute fréquence et de sa fréquence, ainsi que de la tension d'extraction.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) D. Blanc et A. Degeilh, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1647; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 55-A.

(2) R. N. Hall, *Rev. Sc. Instr.*, 19, 1948, p. 905.

(3) L. K. Goodwin, *Rev. Sc. Instr.*, 24, 1953, p. 635.

(4) E. Cilensek, F. Cvelbar et V. Ramsak, *J. Stefan Inst. Rep.*, 3, 1956, p. 87.

(5) R. Hölz et H. Löb, *Z. Naturforschg*, A, 13*a*, 1958, p. 602.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

NEUTRONIQUE. — *Application du diagramme à deux paramètres à l'étude de la stabilité des réacteurs nucléaires.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière**, présentée par M. Francis Perrin.

L'auteur applique la méthode générale du diagramme à deux paramètres, qu'il a précédemment introduite et développée, aux équations de bouclage qui interviennent dans le comportement des réacteurs nucléaires. La théorie de H. A. Bethe (6) apparaît comme une conséquence de cette méthode.

1. *Les systèmes bouclés non linéaires. Rappel.* — Dans une précédente Note (1), nous avons étendu la théorie de Nyquist aux systèmes bouclés non linéaires, en introduisant un *paramètre de fonctionnement.* Dans le cas d'un autooscillateur non linéaire, c'est l'amplitude d'oscillation a, ou une fonction de l'amplitude, qui joue ce rôle. La fonctionnelle qui le régit se présente sous la forme $H(p, a)$, avec $p = j\omega$ $(j = \sqrt{-1})$.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux fonctionnelles non linéaires du type

$$H_1(p) + \frac{3a^2}{4} H_2(p),$$

où $H_1(p)$ et $H_2(p)$ sont deux fonctionnelles linéaires.

V étant la variable d'évolution, l'équation de fonctionnement est alors

$$\left[H_1(p) + \frac{3a^2}{4} H_2(p)\right] V = 0. \tag{1}$$

Nous en avons déduit en particulier les résultats suivants :

1° Le diagramme de Nyquist de la théorie linéaire est remplacé par un diagramme à deux paramètres a et ω. On est ainsi conduit à représenter sur le plan complexe deux familles de courbes : les « courbes équiamplitudes » (a constant) et les « courbes équipulsations » (ω constant).

2° L'équiamplitude qui passe par l'origine, si elle existe, définit la limite de stabilité, et fixe l'*amplitude limite.* L'équipulsation qui passe par l'origine définit alors la « *pulsation limite* ».

3° Pour le type de fonctionnelle adopté, *les équipulsations sont des droites.* On en déduit une construction simple des équiamplitudes à partir des deux diagrammes linéaires représentatifs de H_1 et H_2. On peut ainsi extrapoler graphiquement les résultats expérimentaux obtenus à faible amplitude, pour des amplitudes plus élevées et, par conséquent, prévoir des instabilités.

4° L'analyse des phénomènes de synchronisation des oscillateurs non linéaires nous a conduit à étudier l'équation

$$\left[H_1(p) + \frac{3a^2}{4} H_2(p)\right] V = f(t), \tag{2}$$

où $f(t)$ est une excitation extérieure.

5° Nous avons été amené aussi à appliquer une méthode de perturbation au voisinage d'un niveau stationnaire donné, pour en déduire une condition de stabilité de ce niveau. Lorsque le niveau est stable, on obtient ainsi la constante de temps de retour au régime stationnaire. L'effet d'une petite excitation (perturbation aléatoire due au bruit de fond) $f(t)$, au voisinage d'un niveau stationnaire nous a conduit à une équation de perturbation :

$$\left[H_1(p) + \frac{9a^2}{4} H_2(p) \right] v = f(t) \qquad (v, \text{ perturbation du régime}). \tag{3}$$

2. *Les réacteurs nucléaires.* — L'introduction d'une dépendance fonctionnelle entre la réactivité et la puissance P du réacteur conduit à la loi d'évolution non linéaire

$$[k_c - Q(p) + PR(p)]\,P = 0,$$

k_c, facteur de multiplication excédentaire réglable par les barres de contrôle; R (p) et Q (p), fonctionnelles linéaires.

Une méthode de perturbation, au voisinage d'un niveau de puissance donné, conduit à l'équation

$$[Q(p) - PR(p)]\,\Delta P = 0 \quad \text{si } k_c \text{ est constant,}$$

$$[Q(p) - PR(p)]\,\frac{\Delta P}{P} = \delta k_c(t) \quad \text{si } k_c \text{ est fonction du temps,}$$

ΔP, perturbation du régime, $\delta k_c(t)$ variation de k_c.

Ces équations sont de la forme (1), (2), (3), P jouant le même rôle que a^2, d'où les conséquences :

1° On saura construire le diagramme à deux paramètres de la fonctionnelle Q (p) — PR (p).

2° Les limites d'instabilité spontanée s'en déduisent comme au paragraphe 1.2.

3° *Les équipulsations sont des droites.* Comme au paragraphe 1.3, il sera facile d'extrapoler graphiquement les résultats expérimentaux obtenus à faible puissance, aux puissances élevées, d'où la prévision des instabilités.

4° Lorsque k_c est une fonction du temps imposée, l'étude des variations de régime est analogue à celle des équations (2) et (3). On en déduit les résonances du réacteur.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 345.

(2) *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 527 et 636.

(3) *Thèse de Doctorat de Physique* et *Ann. Radioélect.*, 8, 1953, p. 36 et 153.

(4) *Mécanique non linéaire, les oscillateurs à régimes quasi sinusoïdaux* (*Thèse de Doctorat de Mathématiques*, 1957).

(5) *Mém. Sc. Math.*, 1960.

(6) H. A. Bethe, *Reactor safety and oscillator tests*, A.P.D.A. 117, octobre 1956.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les transformations polymorphiques des cristaux de nitrates de métaux bivalents hexahydratés* $(NO_3)_2M$, $6H_2O$ *où* M = Zn, Mg, Mn, Cu. Note (*) de Mlle **Paulette Pouillen**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude des cristaux de nitrate de nickel hexahydraté (1) et des cristaux de nitrate de cobalt hexahydraté (2), a permis de mettre en évidence, pour l'un et l'autre sel, un certain nombre de transformations polymorphiques avec chaleurs latentes et discontinuités de volume, parfois considérables.

Ces résultats nous ont conduit à étudier par les mêmes méthodes, en particulier analyse thermique différentielle et dilatométrie, les cristaux d'autres nitrates de métaux bivalents cristallisant avec 6 mol d'eau : nitrates de zinc, magnésium, manganèse et cuivre.

Les cristaux, obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse, à une température généralement comprise entre 15 et 22° C et dont l'hydratation est vérifiée par analyse, sont étudiés depuis — 180° C et jusqu'à leurs températures respectives de fusion.

$(NO_3)_2Zn$, $6H_2O$. — Les cristaux de nitrate de zinc hexahydraté, refroidis depuis la température ordinaire jusqu'à — 180° C présentent, au cours du réchauffement ultérieur, deux transformations avec chaleur latente. Celles-ci ont lieu à — 13 ± 2° C et + 19 ± 1° C. La première de ces transformations s'accompagne d'une légère contraction tandis qu'à + 19° on observe une forte dilatation du sel. Les valeurs relatives de ces deux discontinuités de volume sont respectivement — 0,1 et + 4 %.

Au cours du refroidissement des cristaux on peut observer à — 11 ± 4° C une transformation, qui se manifeste par un dégagement de chaleur et une diminution relative de volume de 3 à 4 %.

La fusion aqueuse du sel intervient vers + 38° C.

Outre ces deux transformations polymorphiques, on peut observer, par températures croissantes, d'autres anomalies thermiques : une transformation du deuxième ordre à — 116 ± 4° C et une transformation à — 31 ± 1° C qui est probablement du deuxième ordre mais qui peut, dans certains cas, se présenter comme une transformation du premier ordre diffuse. Ces deux transitions s'accompagnent non plus de discontinuités de volume mais de brusques changements de pente sur la courbe donnant le volume en fonction de la température.

$(NO_3)_2Mg$, $6\,H_2O$. — Les cristaux de nitrate de magnésium, étudiés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire par températures croissantes, à partir de — 180° C, et jusqu'à leur température de fusion + 89 ± 1° C subissent deux transformations polymorphiques d'importance très différente et plusieurs transformations d'ordre supérieur.

Les deux transformations polymorphiques ont lieu à — 13 ± 2° C et à + 70 ± 1° C. La première est assez peu accentuée et la chaleur latente mise en jeu est très faible; elle s'accompagne d'une discontinuité de volume inférieure à 0,1 % en valeur relative. La deuxième transformation se manifeste à + 70° par une absorption de chaleur beaucoup plus importante et s'accompagne d'une contraction isotherme dont la valeur relative est de 0,4 %. Cette transformation polymorphique, comme celle observée à + 19° pour les cristaux de nitrate de zinc s'accompagne d'hystérèse thermique car, au refroidissement, c'est à + 62 ± 3° C qu'on observe un dégagement de chaleur au sein des cristaux et une augmentation de volume de 0,3 à 0,4 %.

$(NO_3)_2Mn, 6 H_2O$; $(NO_3)_2Cu, 6 H_2O$. — Les cristaux de nitrate de manganèse hexahydraté et ceux de nitrate de cuivre hexahydraté, se comportent de manière comparable au-dessous de la température ordinaire.

Refroidis jusqu'à — 180° C et étudiés par températures croissantes, ces cristaux présentent une transformation avec chaleur latente et discontinuité de volume. Ces transformations sont observées à — 37 ± 1° C pour le sel de manganèse et à — 25 ± 1° C pour le sel de cuivre. Elles sont accompagnées, pour chacun des deux sels, d'une légère contraction dont la valeur relative est de l'ordre de 0,1 % (0,08 % pour les cristaux de nitrate de manganèse et 0,14 % pour ceux de nitrate de cuivre).

Pour ces deux sels on observe en outre, à la même température de — 5 ± 1° C, une légère anomalie thermique qui semble correspondre à une transition du deuxième ordre.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) J. JAFFRAY et N. RODDIER, *J. Recherches C. N. R. S.*, n° 31, juin 1955, p. 252.

(2) P. POUILLEN et J. JAFFRAY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3129.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques variétés d'acétate anhydre de calcium.* Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Jacqueline Laniepce**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude du système $CaO-(CH_3CO)_2O-H_2O$ à 25° a permis de mettre en évidence la formation de sels acides et de sels neutres à 0,5 et 1 H_2O [1].

En opérant à température plus élevée, nous avons pu obtenir un acétate anhydre par action de l'oxyde de calcium sur l'anhydride acétique dilué ou non par de l'acétate de butyle [2]. Nous avons en particulier suivi en fonction du temps les réactions qui se produisent à partir du mélange, porté à l'ébullition et soumis à une agitation mécanique, de 200 ml d'ester, 0,08 mol d'anhydride et 0,04 mol de chaux. L'examen des phases solides par les rayons X indique la disparition lente des raies de l'oxyde. Au bout d'environ 6 h, les films sont vides de raies; la forme amorphe persiste pendant 2 h environ et fait place ensuite à un sel de spectre α.

Les composés amorphes et de spectre α, séparés de leur liqueur mère par filtration, puis évaporation dans des étuves réglées à 75, 125 et 175°, gardent leurs caractéristiques cristallines.

A 125°, au bout de quelques heures, l'acétate α prend un poids constant et le composé amorphe continue de subir de légères pertes de poids. Les analyses chimiques effectuées après 1 jour à 125°, indiquent que, respectivement, les teneurs en calcium sont de 25,3 et 25,7 % et les rapports stœchiométriques de l'anhydride au calcium de 1,00 et 0,98 pour la variété α et la forme amorphe. Ces données étant théoriquement égales à 25,3 et 1,00 pour $Ca(CH_3COO)_2$, les deux sels peuvent être considérés comme neutres et anhydres, la variété cristalline étant la mieux définie.

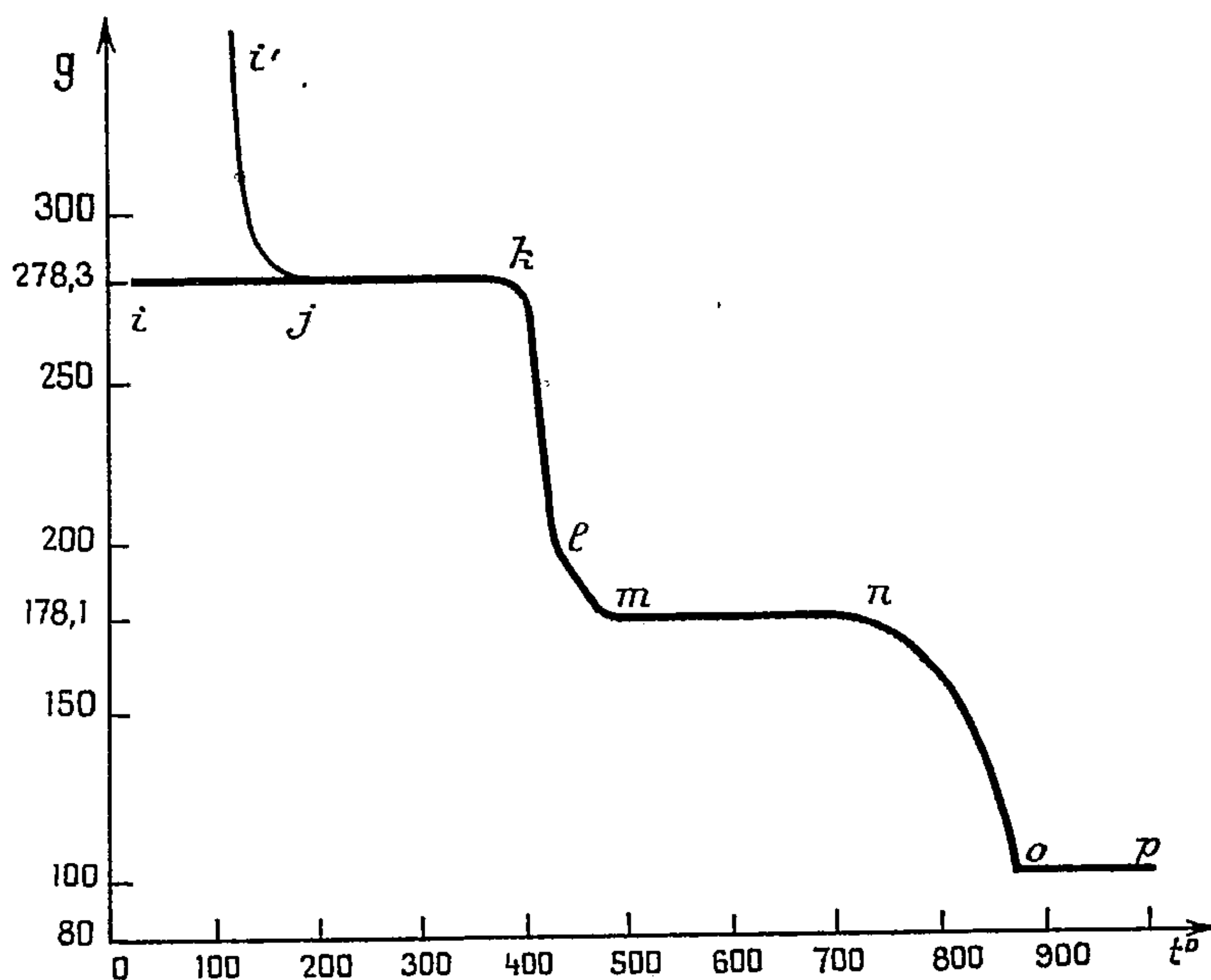
Ces deux formes d'acétate anhydre ainsi que la variété β qui sera trouvée ultérieurement, se transforment à l'air à la température ordinaire, avec reprise de poids, en $Ca(CH_3COO)_2$, 0,5 H_2O au bout de 1 jour pour la variété amorphe, 2 jours pour β, 15 jours pour α.

Le sel amorphe et l'acétate α ont été soumis à des thermolyses, à l'aide d'une thermobalance à enregistrement graphique à température ascendante, la vitesse de chauffe étant de 300° par heure, et à température constante. Les résidus de décomposition ont été examinés par diffraction de rayons X et analyses chimiques.

A température ascendante, à partir du sel amorphe non séché, nous avons obtenu la courbe *i'jklmnop* qui indique, en fonction de la température, le poids des phases solides rapporté à 100 g de chaux. La branche de courbe *i'j* correspond au départ de la liqueur mère. Les paliers *jk*, *mn* et *op* qui s'étendent respectivement de 200 à 395°, de 460 à 700° et de 875° aux températures élevées, sont relatifs au sel anhydre, au carbonate et à l'oxyde. Les transformations sont quantitatives à 3 % près. La décom-

position de l'acétate anhydre est très rapide, particulièrement jusqu'au point d'inflexion *l* situé aux environs de 420° qui révèle un composé intermédiaire. La courbe relative au sel séché à 125° commence par le palier *ik* correspondant au sel anhydre.

Si l'on examine aux rayons X les phases solides obtenues en arrêtant les essais avant décomposition complète, des raies commencent à apparaître à 200°, qui à 225° se précisent en un nouveau diagramme β; de 230 à 390°, les spectres β et α se juxtaposent; à 395°, il n'y a plus que α. Le passage de l'acétate amorphe aux composés β puis α n'étant marqué par aucune inflexion de la courbe, β est une deuxième variété cristalline de l'acétate anhydre.



Pendant la décomposition rapide, il se produit un léger charbonnement et des points d'ignition, les analyses rœntgenographiques décèlent un mélange de phases dont les proportions varient avec les prises d'essai. De 400 à 420°, on peut trouver, à côté de l'acétate α, un composé de diagramme nouveau L, des traces de calcite et même parfois d'aragonite; au-delà de 420°, les raies de la calcite s'accentuent et les autres spectres disparaissent.

La courbe thermogravimétrique, tracée à partir de la variété α est identique, comme il y avait lieu de le penser, à celle obtenue à partir de la variété amorphe puisque celle-ci se transforme à 395° en variété α. Les réactions sont, dans ce cas, quantitatives à 1 % près.

Les thermolyses effectuées à température constante conduisent à des phases identiques à celles obtenues à température ascendante en ce qui concerne leur nature; elles prennent naissance toutefois à des tempéra-

tures plus basses; ainsi, la variété β, en mélange avec α, apparaît au bout de 16 h à 200° au lieu de 220°. La décomposition de la variété α en calcite peut se produire très lentement et sans charbonnement dès 350°. Elle se produit de plus en plus rapidement à mesure que la température s'élève : au bout de 9 jours à 350°, 2 jours à 380°, 1 h à 385°. Ces durées sont variables selon les préparations; le charbonnement commence si elles sont inférieures à 1 h, de 385 à 395°. La phase L se forme toujours, soit en mélange avec α, soit en mélange avec la calcite.

Les distances réticulaires et les intensités correspondantes des deux variétés anhydres et du composé L sont les suivantes :

$Ca(CH_3COO)_2$, variété α : 11,0 FF; 10,4 FF; 9,88 FF; 7,89 m; 7,73 f; 6,46 m; 6,32 F; 5,98 m; 5,73 fff; 5,57 fff; 5,46 ff; 5,38 ff; 5,20 ff; 4,95 ff, 4,54 fff;4,48 ff; 4,26 f; 4,17 m; 4,14 ff; 4,08 ff; 3,93 fff; 3,83 f; 3,80 fff; 3,72 fff; 3,69 f; 3,59 ff; 3,54 fff; 3,49 F; 3,35 m; 3,28 F; 3,23 ff; 3,17 fff; 3,14 fff; 3,10 ff; 3,07 m; 2,99 f; 2,93 ff; 2,90 ff; 2,84 fff; 2,81 fff; 2,74 fff; 2,71 ff; 2,69 fff; 2,64 ff; 2,57 fff; 2,55 ff; 2,49 fff; 2,46 fff; 2,41 fff; 2,39 fff; 2,35 f; 2,31 f; 2,26 m; 2,23 f; 2,22 f; 2,18 ff; 2,16 fff; 2,05 ff; 2,02 fff; 1,98 f; 1,95 ff; 1,90 ff; 1,89 ff; 1,87 f; 1,81 f; 1,76 fff; 1,72 fff; 1,70 fff; 1,66 fff; 1,64 fff; 1,62 ff; 1,58 fff.

$Ca(CH_3COO)_2$, variété β : 15,4 FF; 9,44 FF; 8,98 F; 7,77 m; 7,16 f; 6,51 fff; 5,27 ff; 4,97 fff; 4,32 fff; 4,20 ff; 4,06 ff; 3,91 fff; 3,80 fff; 3,71 fff; 3,63 ff; 3,59 fff; 3,54 fff; 3,50 fff; 3,42 m; 3,29 ff; 3,06 fff; 3,02 fff; 2,93 ff; 2,86 fff; 2,80 f; 2,65 fff; 2,59 fff; 2,51 fff; 2,44 fff; 2,38 fff; 2,21 ff; 2,12 ff.

Composé L : 20,9 F; 17,6 FF; 10,7 f; 8,54 f; 7,19 fff; 3,93 f; 3,82 ff; 3,75 fff; 3,62 ff; 3,53 fff; 3,30 m; 3,26 ff; 3,20 fff; 3,12 m; 2,97 F; 2,86 fff; 2,58 fff; 2,49 f; 2,41 fff; 2,30 f; 2,26 ff; 2,16 fff; 2,11 fff; 2,04 fff; 1,96 fff; 1,93 m; 1,91 fff; 1,90 fff; 1,88 f; 1,61 fff; 1,60 ff; 1,53 fff; 1,51 ff; 1,45 ff; 1,43 fff; 1,34 fff; 1,30 ff; 1,24 fff.

Les équidistances des variétés α et β sont différentes de celles données par Hanawalt (3) pour un acétate anhydre.

Nous avons donc pu mettre en évidence trois nouvelles variétés d'acétate neutre anhydre de calcium, l'une amorphe, les deux autres cristallines, α et β, la forme α étant la plus stable. Au-dessus de 400°, pendant la transformation rapide de l'acétate anhydre en calcite, un point d'inflexion de la courbe thermogravimétrique à température ascendante et un diagramme de rayons X caractéristiques accusent la complexité de la réaction.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1553.

(2) Un acétate anhydre a été obtenu à 270° par action de l'anhydride vapeur sur la chaux, par E. M. Bramdas et M. M. Shemyakyn, *Chem. Abstr.*, 43, 1949, p. 1317 i.

(3) *Index to the X Ray powder data file*, 1957, A.S.T.M., Philadelphia.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solubilité de la zéine dans le mélange binaire eau-éthanol.* Note (*) de M. **Jacques Mossé**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La courbe de solubilité de la zéine dans le solvant binaire eau-éthanol a été déterminée. Sur un diagramme triangulaire zéine-eau-éthanol, cette courbe sépare la zone à une phase (solubilité absolue) de celle à deux phases. On constate que même à l'intérieur du domaine de solubilité absolue, la zéine subit une agrégation d'autant plus importante que la composition de la solution est plus proche de la saturation.

On a étudié la solubilité de la zéine dans le solvant binaire eau-éthanol en fonction de la composition de ce solvant, à température constante. Quelques mesures avaient déjà auparavant été faites par Dill ([1]), mais cet auteur avait presque uniquement envisagé la variation de solubilité de la zéine avec la température.

Une partie essentielle du travail a consisté dans la détermination du domaine de solubilité absolue de la zéine dans les mélanges eau-éthanol. Les résultats sont figurés sur un diagramme triangulaire où l'on a porté les compositions pondérales des systèmes zéine-eau-éthanol correspondant à la solubilité limite. La courbe de solubilité absolue ainsi tracée est une courbe de saturation, c'est-à-dire le lieu des points de trouble ou encore des seuils de précipitation ou de coacervation ([2]). Elle divise le diagramme en deux régions. L'une à l'intérieur de laquelle tous les systèmes zéine-eau-éthanol forment une phase unique qui est une solution; c'est le domaine de solubilité absolue. L'autre pour laquelle les systèmes zéine-eau-éthanol se séparent en deux (ou plusieurs) phases.

Dans le cas présent cette courbe revêt une forme de cloche (*fig.*). Elle a été établie en préparant toute une série d'échantillons de différentes compositions dont on examinait l'aspect à l'équilibre, c'est-à-dire après plusieurs jours si besoin était. Pour chacune des trois parties de la courbe correspondant respectivement aux deux branches latérales et à la portion supérieure incurvée, ces échantillons ont été obtenus par des moyens différents dont le détail est exposé ailleurs.

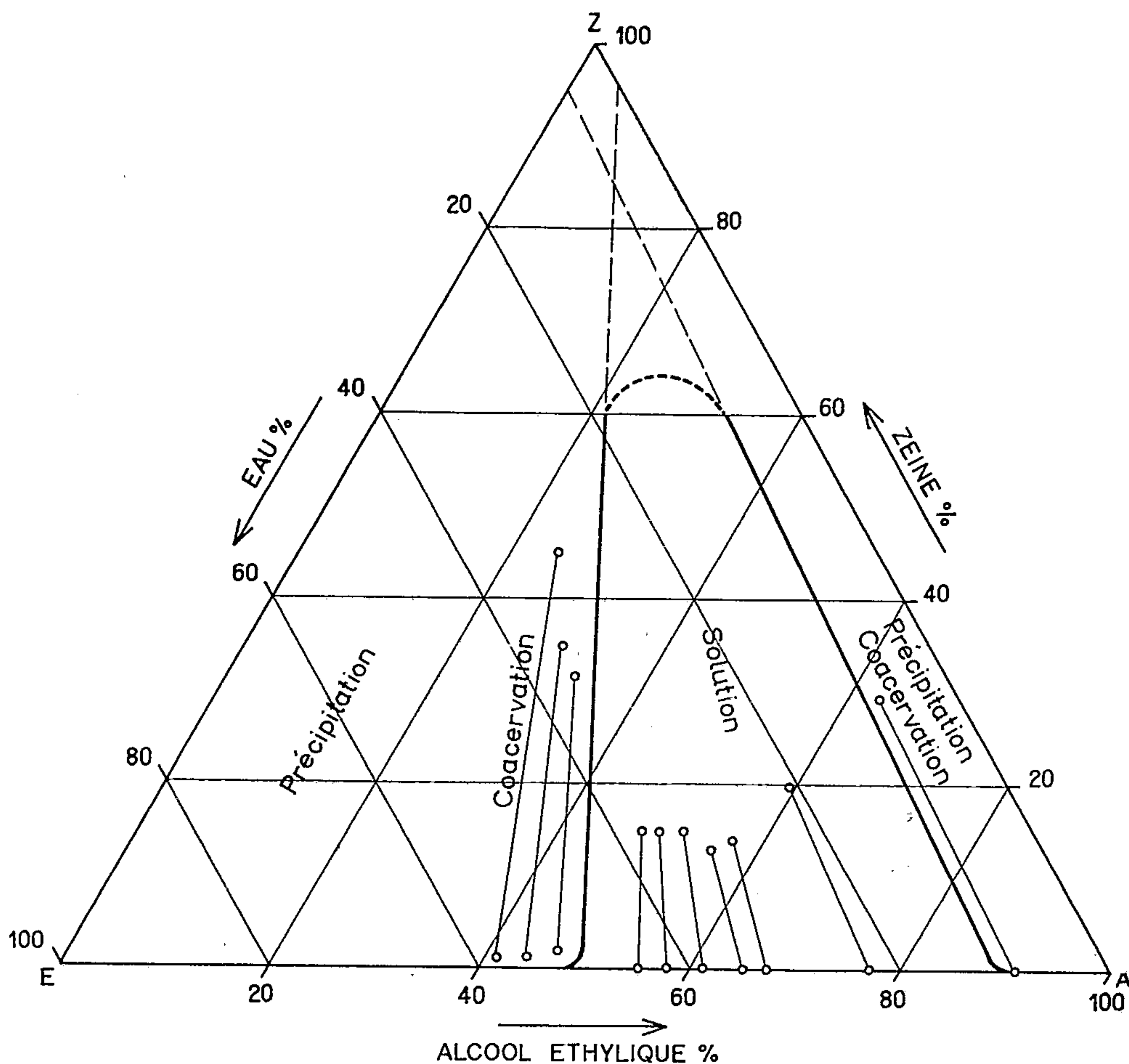
On a opéré de la sorte à plusieurs températures (entre 20 et 60° C). Lorsque la température croît, les deux branches de la courbe s'écartent et le domaine de solubilité s'élargit.

A température fixe, la solubilité de la zéine présente trois régimes distincts suivant la proportion de zéine.

1° Au-dessus de 60 % de zéine, la solubilité passe par un maximum; étant donné la difficulté de savoir si des systèmes aussi concentrés en protéine sont bien à l'équilibre, le tracé de cette partie de la courbe est sujet à quelques réserves, et a été représenté pour cela en pointillé. Il semble que *la zéine ne soit pas soluble en toute proportion.*

2° Pour des proportions allant de 1 à 60 % de zéine, les deux branches

de la courbe de solubilité sont des droites avec une bonne approximation. La *solubilité de cette protéine varie donc linéairement en fonction de la composition du système;* et comme les prolongements de ces droites passent au voisinage du sommet Z correspondant à la zéine pure, il en résulte que cette *solubilité peut être considérée en première approximation comme indépendante de la proportion de zéine* dans l'intervalle considéré.



On remarque au passage que ces deux branches linéaires de la courbe de solubilité appartiennent à la famille des lignes de conjugaison qu'on peut tracer dans les deux domaines du diagramme : domaine de coacervation situé de part et d'autre du domaine de solubilité et où chaque ligne de conjugaison joint les points figuratifs de deux phases liquides en équilibre; et domaine de solubilité dans lequel chaque ligne de conjugaison joint un point représentant une solution de zéine à un point figurant le mélange eau-éthanol en équilibre à travers une membrane avec cette solution de zéine ([3]).

3° Enfin pour des proportions inférieures à environ 1 % de zéine, les deux branches de la courbe de solubilité se raccordent tangentiellement

au côté eau-éthanol du diagramme, ce qui confirme le fait que *le régime des interactions des solutions de protéine change complètement au voisinage de cette concentration* (2).

Le spectre d'absorption de solutions de zéine a été tracé avec un spectrophotomètre enregistreur, dans la bande allant de 250 à 320 mμ. Il présente un maximum d'absorption aux environs de 278 mμ, comme pour toutes les protéines contenant des acides aminés à noyau aromatique. Les solutions contenaient toutes 0,1 % de zéine, mais des quantités différentes d'éthanol, comprises entre 50 et 88 %. On constate que l'absorption de la lumière varie avec la composition en éthanol : quand celle-ci croît de 50 à 88 %, l'absorption à une quelconque longueur d'onde de l'intervalle étudié passe par un minimum pour environ 75 % d'éthanol; la densité optique est alors inférieure de 15 % en valeur relative à celle correspondant à 50 ou à 85 % d'éthanol (les courbes sont décalées les unes par rapport aux autres parallèlement à l'axe des densités optiques). En réalité, c'est le taux de lumière diffusée qui passe par un minimum pour 75 % d'éthanol et qui augmente de part et d'autre de cette valeur. Autrement dit *la zéine présente un optimum de solubilité dans le mélange eau-alcool à 75 % d'éthanol* et forme des agrégats dès que la composition du solvant s'écarte de cette valeur, c'est-à-dire au fur et à mesure que les solutions sont plus proches de la saturation. Cette agrégation augmente d'ailleurs avec le temps et peut être ainsi décelée non seulement pour des proportions de zéine de l'ordre de 0,1 % mais encore avec des solutions 10 à 100 fois plus concentrées. A ceci correspond aussi le fait que c'est dans un mélange eau-éthanol à 75 % que la zéine en poudre se dissout le plus rapidement.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) D. B. Dill, *J. Biol. Chem.*, 72, 1927, p. 239.

(2) J. Mossé, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 461.

(3) J. Mossé, *Ann. I. N. R. A.*, série A, 8, n° 2 *bis*, 1957, p. 41.

(*Station centrale de Physiologie, C. N. R. A., Versailles.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Étude thermodynamique du système cyclohexanol-cyclohexane.* Note (*) de Mlle **Janine Chevalley**, présentée par M. Paul Pascal.

Les pressions de vapeur du système cyclohexanol-cyclohexane ont été mesurées par la méthode dynamique à différentes températures. Les coefficients d'activité, le degré moyen d'association et l'énergie libre d'excès ont été déduits de ces mesures.

Les pressions de vapeur du système cyclohexanol-cyclohexane ont été mesurées par la méthode dynamique et dans les mêmes conditions que celles du système phénol-tétrachlorure de carbone (1). Les pressions partielles du cyclohexanol sont un peu plus élevées que celles du phénol; mais l'écart entre les densités du cyclohexanol et celles du cyclohexane étant moindre, la composition du distillat n'est déterminée qu'à 3.10^{-4} près. Les puretés du cyclohexanol et du cyclohexane ont été vérifiées avec soin (2). Les notations utilisées sont les suivantes, l'indice A étant relatif au cyclohexanol et l'indice B au cyclohexane :

Tableau des pressions de vapeur.

t° C.	x_A.	y_A.	P. (mm Hg).	p_A (mm Hg).	x_A.	y_A.	P. (mm Hg).	p_A (mm Hg).
35,00...	0	0	149,9	0	0,168	0,0049	141,0	0,69
	$0,009_5$	0,0018	148,5	0,27	0,278	0,0054	$135,5_5$	0,74
	0,031	0,0028	$147,0_5$	0,41	0,339	0,0058	132,8	0,77
	0,061	0,0042	145,5	0,63	0,471	0,0074	123,5	0,91
	0,080	0,0040	144,8	0,60	0,624	0,0100	108,8	1,09
45,00...	0	0	$224,2_5$	0	0,203	0,0077	208,5	1,60
	$0,002_8$	-	$223,2_5$	-	0,287	0,0090	201,6	1,81
	$0,006_5$	0,0018	222,9	0,40	0,386	0,0101	192,5	1,93
	$0,012_4$	0,0028	222,2	0,62	0,444	0,0100	186,8	1,87
	$0,025_6$	0,0034	220,7	0,73	0,576	0,0116	168,5	1,94
	0,060	0,0047	217,8	1,02	0,665	0,0160	150,6	2,41
	0,124	0,0063	$214,1_5$	1,39	0,675	0,0166	147,9	2,45
55,00...	0	0	324,6	0	0,275	0,0098	291,4	2,90
	0,001	-	324,5	-	0,403	0,0127	275,4	3,51
	$0,005_6$	0,0020	323,0	0,65	0,512	0,0144	255,2	3,70
	0,023	0,0040	319,5	1,28	0,576	0,0178	240,6	4,27
	0,050	0,0054	$316,2_5$	1,70	0,622	0,0178	228,2	4,06
	0,118	0,0070	309,3	2,16	0,66	0,0194	$217,2_5$	4,2
	0,154	0,0082	305,5	2,50	0,72	-	195,5	-

Marges d'erreur : $\Delta x_A = 10^{-3}$; $\Delta y_A = 3.10^{-4}$; $\Delta P = 0,15$ mm Hg; $\Delta p_A = 0,05$ mm Hg à 35°, 0,07 mm Hg à 45°, 0,10 mm Hg à 55°.

x_A et x_B, fractions molaires de la phase liquide;
y_A et y_B, fractions molaires de la phase vapeur;
P, pression totale;

p_A et p_B, pressions partielles de A et B;

$f_A = p_A/p_A^0\, x_A$ et $f_B = p_B/p_B^0\, x_B$, coefficients d'activité de A et B dans le système de référence symétrique;

p_A^0 et p_B^0, pressions de vapeur des corps purs A et B.

Tableau des coefficients d'activité.

x_A.	$f_{A\,35°}$. $p_A^0 = 1{,}44$.	$f_{A\,45°}$. $p_A^0 = 3{,}28$.	$f_{A\,55°}$. $p_A^0 = 5{,}68$.	$f_{B\,35°}$.	$f_{B\,45°}$.	$f_{B\,55°}$.
0,01........	14,9	14,6	14	1	1	1
0,02........	12	11,3	10,6	1,003	1,003	1,003
0,05........	6,8	6,6	5,9	1,021	1,020	1,019
0,10........	4,17	4	3,17	1,062	1,060	1,057
0,20........	2,53	2,42	2,34	1,158	1,154	1,146
0,30........	1,87	1,83	1,79	1,275	1,268	1,255
0,40........	1,53	1,50	1,49	1,423	1,407	1,393
0,50........	1,32	1,31	1,30	1,605	1,582	1,565
0,60........	1,18	1,17	1,17	1,845	1,804	1,773

$\Delta f_A/f_A$ est de l'ordre du centième et $\Delta f_B/f_B$ de l'ordre du millième.

Le coefficient f_A aux solutions diluées a été obtenu à l'aide des valeurs de p_A calculées grâce à la relation de Beatty-Calingeart [3]

$$\frac{\dfrac{dp_A}{dx_A}}{\dfrac{p_A}{x_A}} = \frac{\dfrac{dp_B}{dx_B}}{\dfrac{p_B}{x_B}}$$

en partant des concentrations moyennes où p_A est mieux connu.

Étant donné que $f_B = 1$ pour $x_A = 0{,}01$, cela veut dire que pour $x_A < 0{,}01$, nous avons $p_B = p_B^0\, x_B$, d'où

$$\frac{dp_B}{dx_B} = p_B^0, \qquad \frac{p_B}{x} = p_B^0.$$

Le second membre de l'équation de Beatty-Calingeart [3] est égal à 1 et il doit en être de même du premier membre : $p_A = f(x_A)$ est alors une droite de pente $p_A'^0$; dans le cas d'un corps associé, $p_A'^0$ est différent de p_A^0 et représente en fait la pression qu'aurait ce corps s'il n'était pas associé. Il s'ensuit que, pour $x_A < 0{,}01$, les valeurs p_A/x_A et f_A sont constantes. Il n'en est pas de même dans le cas du système phénol-tétrachlorure de carbone où le système n'est idéal que pour des valeurs de x_A de l'ordre du millième. Nous avons pris comme valeur limite de f_A lorsque x_A tend vers zéro les valeurs de f_A pour $x_A = 0{,}01$.

Les valeurs du pourcentage de monomolécules α $[\alpha = (1/f_B)\,(f_A/\lim_{x_A \to 0} f_A)]$ et du degré moyen d'association χ_A $[\chi_A = x_A\, f_B/(1 - x_B\, f_B)]$ définis dans la théorie des solutions idéales associées de Prigogine [1] sont données dans

le tableau suivant :

x_A.	$\alpha_{35°}$.	$\alpha_{45°}$.	$\alpha_{55°}$.	$\chi_{A\,35°}$.	$\chi_{A\,45°}$.	$\chi_{A\,55°}$.
0,05....	0,446	0,443	0,412	1,70	1,65	1,60
0,10....	0,264	0,258	0,248	2,50	2,32	2,20
0,20....	0,147	0,144	0,145	3,15	3,00	2,76
0,30....	0,098	0,098	0,100	3,60	3,38	3,10
0,40....	0,072	0,073	0,076	3,88.	3,61	3,40
0,50....	0,055	0,056	0,059	4,06	3,78	3,57
0,60....	0,043	0,044	0,046	4,24	3,90	3,64

Marges d'erreur : $\Delta\alpha \# 0,1\,\alpha$; $\Delta\chi_A$ diminue lorsque la concentration et la température augmentent : pour $x_A = 0,10$, $\Delta\chi_A = 0,11$ à 35°, 0,08 à 45°, 0,04 à 55° ; pour $x_A = 0,60$, $\Delta\chi_A = 0,04$ à 35°, 0,03 à 45°, 0,02 à 55°.

Le coefficient α diminue d'abord très rapidement avec la concentration; ensuite, pour $x_A > 0,2$, les variations de α avec la concentration sont moins importantes. Parallèlement, le degré moyen d'association χ_A croît d'abord très rapidement avec la concentration, puis aux solutions concentrées, devient presque stationnaire au voisinage de la valeur 4.

L'influence de la température est plus nette sur le degré moyen d'association χ_A que sur α, car χ_A est connu avec une meilleure précision que α; χ_A diminue lorsque la température augmente : ceci est tout à fait normal, les complexes polymoléculaires ayant tendance à se dissocier sous l'effet de l'agitation thermique. Si nous comparons nos résultats (extrapolés à 20°) avec ceux relatifs à d'autres alcools [4] ou au phénol [1], nous voyons que le cyclohexanol est moins associé que le méthanol, l'éthanol ou le phénol.

Les valeurs maximales de l'énergie libre d'excès g_E (pour $x_A = 0,4$) sont respectivement égales à 234, 232 et 233 ($\pm$ 7) cal/mol à 35, 45 et 55°; ces valeurs sont un peu inférieures à celles observées pour les systèmes comprenant du méthanol, de l'éthanol ou du phénol qui sont un peu plus associés, donc moins idéaux. Il n'y a pas de variation sensible de g_E avec la température : ceci indique que la contribution entropique s_E [$s_E = -(dg_E/dT)$] à l'énergie libre d'excès doit être très faible et que, pratiquement, toute l'énergie libre d'excès est de nature enthalpique.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) H. Brusset et J. Chevalley, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3016.

(2) J. Chevalley, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1672.

(3) J. A. Beaty et C. Calingeart, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 1934, p. 904-909.

(4) I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Desoer, Liège, 1950.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de la zone* K *des carbures cancérogènes par la méthode analogique de la cuve électrolytique.* Note (*) de M. **Pierre Renaud** et Mme **Danièle Relinger**, présentée par M. Paul Pascal.

Mise en évidence, sur des dérivés de l'anthracène, d'une zone K, à plus fort champ électrique, en portant les électrodes représentatives des atomes à des potentiels proportionnels à leur charge électronique.

Rodier ([1]) a utilisé les anneaux de Nobili ([2]), ([3]), pour obtenir une représentation de la densité électronique entre les atomes d'une molécule, analogue à celle que donnent les diagrammes de Fourier-Patterson. Sur les conseils de M. P. Pascal, il avait entrepris l'étude des carbures cancérogènes par cette méthode afin de mettre en évidence la plus forte densité électronique de la zone K définie par Pullmann ([4]), ([5]), ([6]). Rodier représentait les atomes de carbone par des aiguilles d'acier verticales très proches d'une plaque de cuivre horizontale, servant de cathode. Le potentiel positif de chaque aiguille était proportionnel, soit à la charge électronique totale de l'atome (6*e* pour C), soit à la charge ρ calculée par les méthodes de la Mécanique ondulatoire ([6]).

Pour des raisons qui seront exposées ultérieurement par l'un de nous, nous avons préféré à cette méthode celle de la cuve électrolytique ([7]). D'autre part, nous avons cherché non pas à comparer nos diagrammes à ceux de Patterson mais à mettre en évidence la zone K dans les carbures cancérogènes.

Nous représentons un atome de carbone A_i, de noyau N_i, par un cercle horizontal C_i, en fil de cuivre, de diamètre 5 cm situé dans un plan horizontal à 5 cm au-dessus de la plaque de référence, qui est une feuille de cuivre ou d'aluminium, recouvrant une planche dans laquelle sont fichés des tubes de verre définissant les centres N_i des cercles C_i. Un tel cercle est porté à un potentiel alternatif (50 Hz) $V_i = 10$ V par rapport à la plaque. La distance entre les noyaux de deux atomes (1,4 Å) est représentée par 12 cm, donc avec un agrandissement voisin du milliard, de façon à utiliser au mieux la surface de la cuve (100×150 cm²). Il a fallu substituer un cercle à une pointe pour représenter A_i, de façon à obtenir une répartition plus régulière des courbes équipotentielles. Dans un atome de carbone nous comptons non pas la charge totale 6*e*, mais la charge des électrons de covalence, soit 4*e*. Dans le cas du benzanthracène et de ses dérivés l'atome d'hydrogène n'est pas représenté, mais sa charge est reportée sur le carbone qui le porte, auquel la charge 5*e* est donc attribuée.

Dans ces conditions apparaissent des différences appréciables entre les zones K des dérivés de l'anthracène qui peuvent s'expliquer sommairement ainsi :

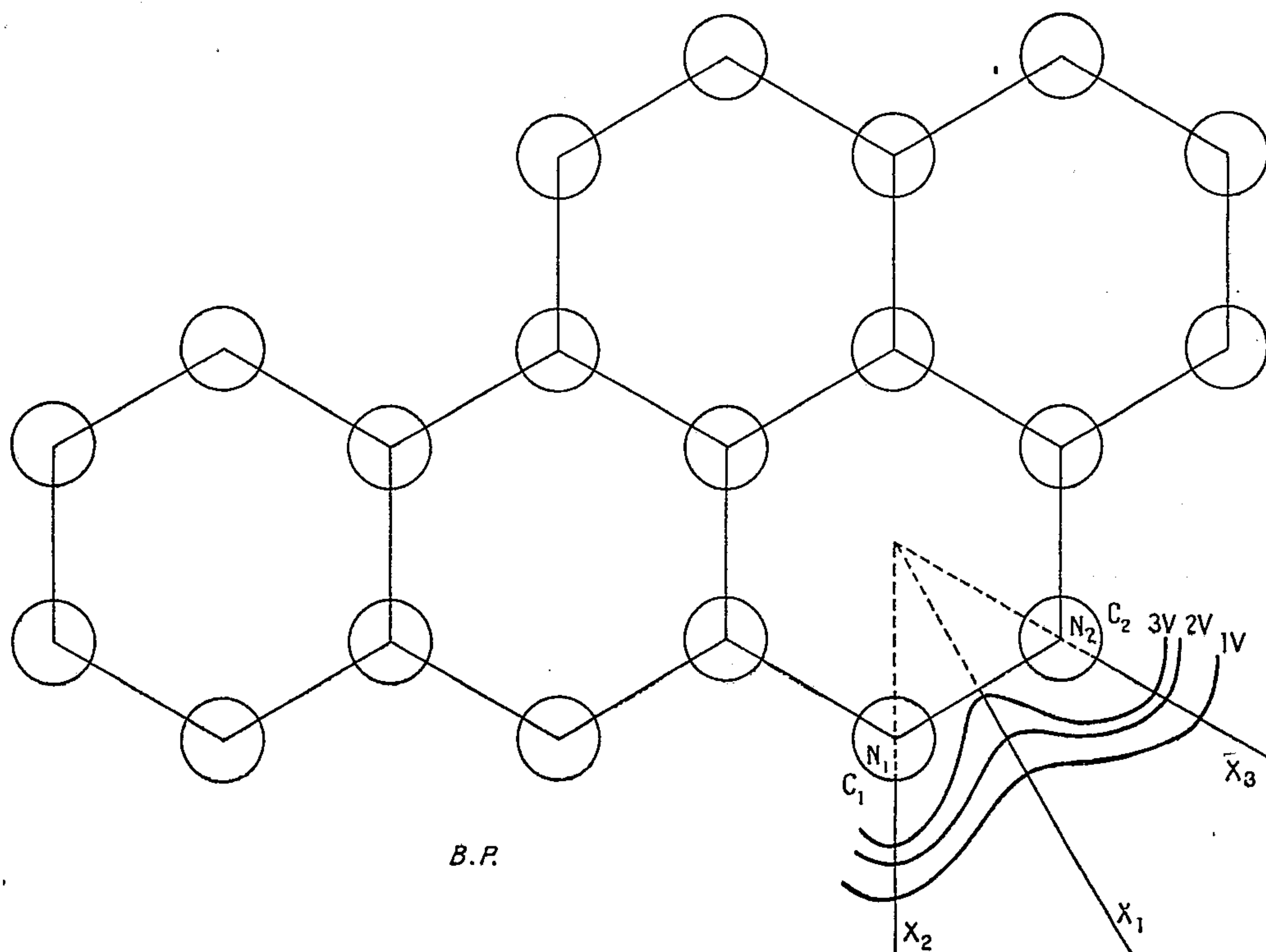
En représentant la charge q_i d'un atome A_i par une équipotentielle C_i

circulaire, portée au potentiel V_i volts, nous matérialisons une des équipotentielles concentriques à q_i (supposée concentrée en N_i) et nous considérons l'effet de cette charge à une distance r_i, à supposer qu'elle soit seule dans cette région, ce qui est faux. En réalité, elle est entourée de charges voisines et leur ensemble crée au point M le champ résultant $\vec{E}$, donné par les relations

$$\vec{E} = \overrightarrow{\text{grad}}\,V = \sum H \frac{q_i}{r_i^2}\vec{u}_i = H q_i \sum \frac{\vec{u}_i}{r_i^2}$$

si q_i est constant. On voit alors que $\vec{E}$ varie avec la configuration géométrique de la molécule. Il en résulte une plus grande valeur de $\vec{E}$, pour le dibenzo (1-2-7-8) anthracène (1-2-7-8) que pour le dibenzo (1-2-5-6) anthracène (1-2-5-6).

Un changement de la répartition des charges q_i dont la somme reste constante, amène donc une déformation des équipotentielles dans la zone K, qui se révèle sur les réseaux des courbes équipotentielles données par la cuve, laquelle est d'ailleurs une machine à résoudre l'équation de Laplace $\Delta V = 0$. Nous avons dressé un tableau donnant pour les deux dibenzoanthracènes (1-2-5-6) et (1-2-7-8) et pour le benzo-3-4 pyrène (B. P.) les valeurs des abscisses X des points d'intersection des équipotentielles avec certaines droites ainsi définies :



1° Les abscisses X_1 sont comptées suivant la médiatrice de l'axe N_1N_2 des atomes A_1, A_2 de la zone K, à partir de l'axe N_1N_2.

2° Les abscisses X_2 sont comptées sur la droite qui joint le centre du cycle hexagonal (auquel appartient la zone K) au noyau N_1 de A_1 le plus proche de la région méso de l'anthracène.

3° Les abscisses X_3 sont comptées de façon analogue sur la droite joignant le centre de l'hexagone au noyau N_2 du deuxième atome A_2 de la zone K.

Carbure.	Activité cancérigène.	Charge théorique.	Potentiel V 1.	2.	3.	5.	7.	Abscisse X.
1-2-5-6......	++	0,778	81	52	25	-	-	X_1
1-2-7-8......	+	0,780	87	43	15	-	-	X_1
B. P.........	++++	0,784	60	36	6	-	-	X_1
1-2-5-6......	-	-	83	57	44	34	28	X_2
1-2-7-8......	-	-	87	57	43	32	27	X_2
B. P.........	-	-	76	51	41	31	28	X_2
1-2-5-6......	-	-	86	56	47	35	29	X_3
1-2-7-8......	-	-	71	53	44	32	27	X_3
B. P.........	-	-	72	52	44	33	29	X_3

Les abscisses X_2 et X_3 sont comptées à partir du cercle de cuivre C_1 ou C_2, porté au potentiel 10 V. Toutes les abscisses sont exprimées en millimètres.

Les abscisses X_1 ne peuvent plus être définies au-delà du potentiel 3,5 V.

Ce tableau montre que les abscisses X_2 et X_3 sont sensiblement identiques pour les trois carbures; par contre les abscisses X_1 relatives aux potentiels 2 et 3 V diffèrent notablement. Les équipotentielles correspondantes se rapprochent d'autant plus de l'axe N_1N_2 que la charge théorique ρ de la région K, qui l'entoure, est plus élevée. Celo revient à constater le parallélisme entre la charge théorique ρ et le gradient de potentiel ou champ électrique $\vec{E}$, du moins dans un certain domaine de potentiels.

La concordance des résultats théoriques et expérimentaux, nous encourage à considérer les modèles d'autres carbures.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) G. RODIER, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 391 et *Diplôme d'Études supérieures* soutenu le 12 juillet 1947 à Poitiers.

(2) H. BOUASSE, *Cours de Magnétisme et d'Électricité*, Delagrave, 1914, 1re partie, p. 169.

(3) J. GRANIER, *Introduction à l'étude des champs physiques*, Dunod, Paris, 1941, p. 200.

(4) A. et B. PULLMANN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955, p. 76.

(5) R. TRUHAUT, *Les facteurs chimiques de cancérisation*, Sedes, p. 49.

(6) A. et B. PULLMANN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

(7) SURUGUE, *Techniques générales du laboratoire de Physique*, 2, chap. 15, édition C. N. R. S., 1950.

(*Laboratoire de Chimie I, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de trimétaphosphate au cours de la déshydratation des orthophosphates monoalcalins.* Note (*) de MM. **Maurice Porthault** et **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Tous les orthophosphates monoalcalins, excepté celui de sodium, conduisent par déshydratation, à des polyphosphates linéaires de poids moléculaire plus ou moins élevé. L'orthophosphate monosodique donne, dans certaines conditions, un métaphosphate cyclique $(NaPO_3)_3$ [1], [2], [3].

Le trimétaphosphate de sodium peut s'obtenir, soit par la méthode de Knorre [4] qui consiste à déshydrater du phosphate disodique en présence de nitrate d'ammonium, soit par la méthode de Jones [5] par déshydratation et recuit de phosphate monosodique.

Au cours d'une première série d'études, nous avons étudié l'influence de la pression d'air sec et de vapeur d'eau, du rayon ionique du cation alcalin (Li, Na, K, Rb et Cs) sur l'orientation de la déshydratation. Cette étude nous a montré qu'il ne se formait pas de trimétaphosphate, sauf dans le cas de l'orthophosphate monosodique. Les orthophosphates diacides de lithium, rubidium, césium évoluent par déshydratation comme le phosphate monopotassique.

Nous avons enregistré un premier succès partiel en déshydratant du phosphate monosodique anhydre, à 300° C sous courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec. Dans ces conditions, il se forme des quantités importantes de trimétaphosphate de sodium, alors qu'en absence d'acide chlorhydrique il ne s'en forme que des traces infimes, comme l'ont prouvé les essais témoins. Nous devons signaler que le résidu contenait toujours un peu d'ions chlorure. Nous pensons que la formation de trimétaphosphate dans ces conditions provient de l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique qui empêche la formation de sel de Maddrell. Mais le trimétaphosphate n'apparaît que dans le cas du sel de sodium et l'action de l'acide chlorhydrique est nulle dans le cas des autres phosphates monométalliques alcalins.

L'action du nitrate d'ammonium au cours de la déshydratation a été plus intéressante. Nous réalisons un mélange de nitrate d'ammonium et d'*orthophosphate monoalcalin*, et nous augmentons progressivement la température jusqu'à 300° C à la vitesse de 90°/h. Le phosphate monosodique est transformé en totalité en trimétaphosphate. Deux cristallisations suffisent à le purifier. L'orthophosphate monopotassique conduit à du trimétaphosphate de potassium (environ 50 % du phosphore mis en œuvre) mélangé à des polyphosphates linéaires insolubles. C'est la première fois, à notre connaissance, que le trimétaphosphate de potassium est obtenu directement par déshydratation du phosphate monopotassique. Cette méthode ne permet pas d'obtenir de phosphates cycliques pour les sels de lithium, rubidium, césium. D'autre part, la température doit être

amenée progressivement à 300° C. Si le mélange NaH_2PO_4-NH_4NO_3 est porté directement à 300°, le nitrate d'ammonium se décompose et son action est très limitée.

Dans une dernière série d'essais, nous avons effectué la déshydratation dans des nitrates alcalins fondus. Chaque essai était vérifié par un témoin dans lequel le phosphate monoalcalin seul, subissait un cycle thermique identique à celui subi par le mélange. Aucun témoin ne conduisait au trimétaphosphate. A 340° C dans $NaNO_3$ fondu, on fait tomber du phosphate monosodique en poudre. Quelles que soient les proportions, le phosphate est insoluble dans $NaNO_3$, mais le produit de déshydratation est soluble. On obtient, en fin d'opération, du trimétaphosphate de sodium mélangé à des traces de polyphosphates lourds et solubles dans l'eau.

A 370° C, on ajoute du phosphate monopotassique dans du nitrate de potassium fondu. Jusqu'à une teneur de 20 % le phosphate monopotassique est soluble dans le nitrate. Après déshydratation, on constate la formation de $(K\,PO_3)_3$, mais les rendements sont moins bons que par déshydratation en présence de nitrate d'ammonium.

Le phosphate monorubidique est ajouté à du nitrate de rubidium fondu à 340° C jusqu'à la teneur de 15 %. Il y a solubilité complète. Le phosphate monorubidique donne presque quantitativement du trimétaphosphate de rubidium sans polyphosphates insolubles.

Le phosphate monocésique est dissous dans du nitrate de césium fondu à 430°; la solubilité est complète. On obtient du trimétaphosphate de césium mélangé à de très faibles quantités de polyphosphates insolubles.

La déshydratation de LiH_2PO_4 ne conduit pas au trimétaphosphate correspondant quelles que soient les conditions de l'expérience (HCl gazeux, présence de NH_4NO_3 en solution dans $LiClO_4$ fondu).

Nous pensons que la déshydratation des phosphates monoalcalins conduit aux trimétaphosphates correspondants si l'on évite les condensations. Elles peuvent être empêchées, soit par une action chimique (HCl, NH_4NO_3), soit en éloignant les groupes phosphates par mise en solution dans un solvant approprié tel qu'un nitrate alcalin fondant à basse température.

Jusqu'à présent, le phosphate de lithium ne conduit jamais à un trimétaphosphate, mais toujours à des polyphosphates linéaires.

Les produits formés au cours de la déshydratation ont été identifiés par chromatographie mono et bidimensionnelle suivant la technique de M. Ebel (6).

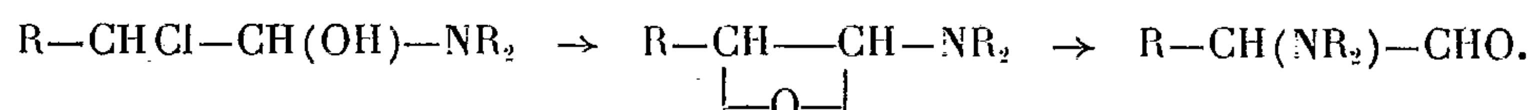
(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) A. Boulle et M. Domine-Berges, *Colloquium Münster*, 2-6 septembre 1954, *Verlag Chemie*, p. 253.
(2) E. Thilo et H. Grunze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 262.
(3) E. Thilo, *Colloquium Münster*, 2-6 septembre 1954, *Verlag Chemie*, p. 242.
(4) Knorre, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 24, 1900, p. 369.
(5) Jones, *Ind. Eng. Chem. Ed. Anal.*, 14, 1942, p. 536.
(6) J. P. Ebel et Y. Volmar, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 415.

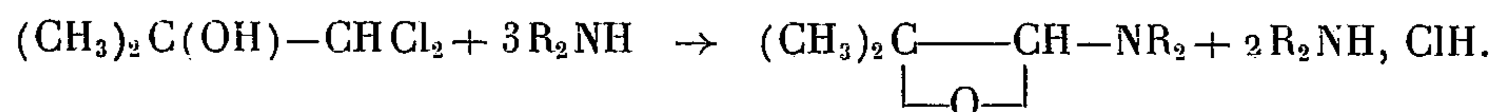
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des α-aminoaldéhydes.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Pierre Duhamel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcools dichlorés C_2H_5—CHOH—$CHCl_2$ et $(CH_3)_2C(OH)CHCl_2$ agissent facilement sur les amines secondaires pour former des α-aminoaldéhydes. On peut supposer un produit primaire de type aminoépoxyde qui se transpose en aldéhyde.

Les α-aminoaldéhydes aliphatiques se forment facilement par action des amines secondaires sur les aldéhydes α-halogénés. On avait indiqué [1], [2] un mécanisme de réaction qui supposait l'addition primaire de l'amine sur le carbonyle, puis la formation d'un aminoépoxyde, qui s'isomérisait en aminoaldéhyde :

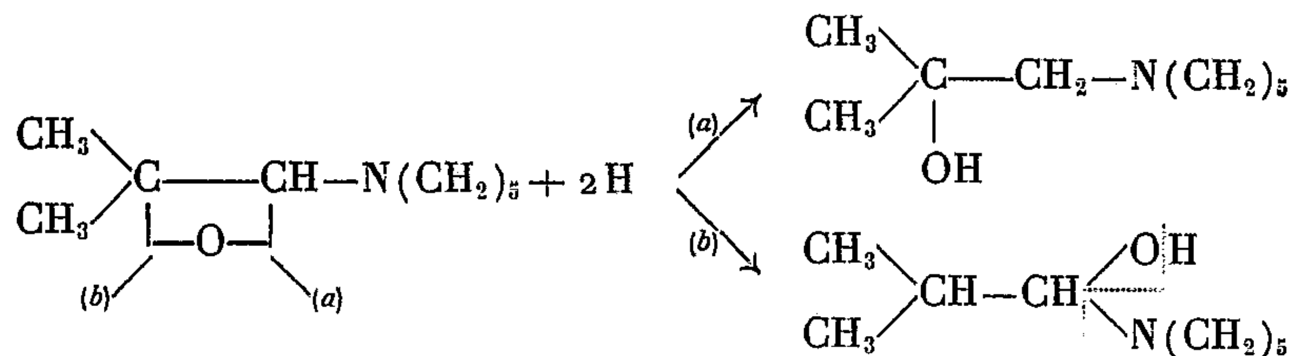


Les essais pour mettre ces aminoépoxydes en évidence n'ont pas abouti. Un composé de ce type se rencontre cependant dans la bibliographie [3]. Il nous a paru utile de répéter cette préparation, et de contrôler les propriétés du produit. Voici le schéma :



Nous avons effectué la réaction dans les mêmes conditions que l'auteur, mais en utilisant la pipéridine à la place de la diméthylamine. Nous avons isolé un produit correspondant à la formule $C_9H_{17}ON$. En fait ce produit n'avait pas les propriétés d'un aminoépoxyde, mais il s'est révélé strictement identique à l'aminoaldéhyde isomère déjà connu [2].

L'identification a été faite par ses constantes physiques, et en particulier par le spectre infrarouge (tableau I). Elle a été complétée par la réduction en aminoalcool [4]. Nous avons réduit les deux produits, l'aminoaldéhyde obtenu antérieurement et le nouveau produit, par l'aluminohydrure de lithium et nous avons isolé le même aminoalcool cristallisé (F 52°), alors que l'aminoépoxyde pouvait conduire, suivant le sens de la rupture de l'époxyde, soit à un aminoalcool isomère (*a*), soit après désamination du Gem-aminoalcool (*b*), à l'aldéhyde saturé, réduit en alcool par l'excès d'hydrure.



Enfin, l'hydroxylamine permet d'obtenir la même oxime (F 138°).

Il n'est pas nécessaire de douter que la réaction primaire se fait bien suivant le schéma d'Avy, donnant un aminoépoxyde. Mais celui-ci n'est pas isolable et subit immédiatement l'isomérisation en aldéhyde. Ainsi, le mécanisme proposé ([1]), ([2]) se trouve confirmé.

Il restait à vérifier que cette réaction n'était pas propre aux alcools tertiaires, mais qu'elle pouvait s'appliquer aux chaînes normales, avec une fonction alcool secondaire, de type R—CHOH—$CHCl_2$. Ces dérivés ont été rendus accessibles par Tatibouet ([5]). Ainsi avec R=C_2H_5, on pouvait obtenir par la pipéridine, l'α pipéridinobutanal déjà connu ([2]), et que nous avons préparé à la fois par le chlorobutyraldéhyde (A) et par le dichloro-1.1 butanol-2 (B). On remarque que si, pour l'alcool tertiaire, le rendement en chlorhydrate de pipéridine précipité était théorique après 2 h de reflux, dans le cas de l'alcool secondaire, il n'atteint que 38 % au bout du même temps. Il est nécessaire de poursuivre le reflux 2 h de plus pour porter ce rendement à 80 %.

Effectivement, nous avons pu constater l'identité totale des deux produits, d'après leurs constantes (tableau II) et leurs propriétés caractéristiques, telles que les spectres infrarouges, qui sont superposables, la facilité d'oxydation par l'acétate de cuivre à froid et l'obtention de la même dioxime par action du chlorhydrate d'hydroxylamine ([6]).

TABLEAU I.

	α-pipéridino-isobutyraldéhyde	Composé d'Avy.
É	77-78°/13	81°/13
d	$0{,}9391^{20}$	$0{,}9406_4^{21}$
n	$1{,}4622^{20}$	$1{,}4620^{21}$
Oxime	F 138°	F 138°
Aminoalcool de réduction	F 52°	F 52°
Bande infrarouge du C=O	1 725	1 725

TABLEAU II.

	A.	B.
É	89-90°/14	86-90°/12
d	$0{,}9326^{18}$	$0{,}9331_4^{21}$
n	$1{,}4580^{18}$	$1{,}4590^{21}$
Dioxime	F 130°	F 130°
Picrate	F 128°	F 128°

Ainsi se trouve confirmée l'hypothèse d'un époxyde intermédiaire. En même temps, la réaction fournit une nouvelle méthode commode de préparation des α-aminoaldéhydes.

(*) Séance du 9 mai 1960.

([1]) A. KIRRMANN et J. J. RIEHL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 808.
([2]) A. KIRRMANN, R. MUTHS et J. J. RIEHL, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1469.
([3]) A. AVY, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, p. 514.
([4]) R. MUTHS, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1098.
([5]) F. TATIBOUET, *Thèses Sciences physiques*, Paris, 1959.
([6]) A. KIRRMANN et P. DUHAMEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 424,

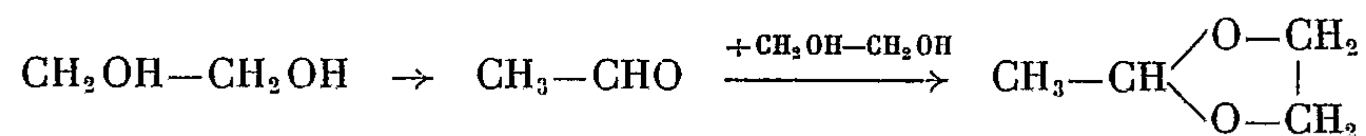
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action déshydratante de l'acide molybdique en phase liquide sur les diols.* Note (*) de M. **Pierre Mastagli** et Mlle **Chantal de Fournas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant nos travaux sur l'action déshydratante de l'acide molybdique, il nous a paru intéressant de l'appliquer aux diols en employant la même technique que sur les alcools.

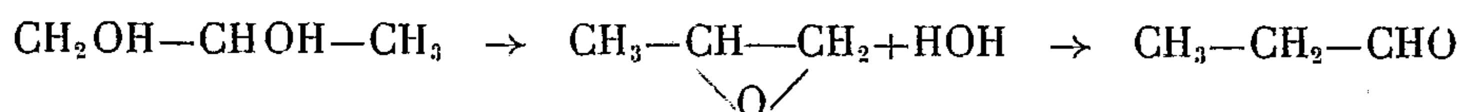
Alors qu'il nous était possible avec ce réactif de caractériser un alcool primaire, secondaire et tertiaire, il n'en est plus de même pour les diols et nous nous sommes heurtés à des difficultés assez inattendues. Dans de nombreux cas, on aboutit par une série de réactions en chaîne à des produits de condensation tels que les dioxolanes. Souvent les rendements sont très faibles et il est préférable au cours du chauffage de rajouter du catalyseur et d'augmenter la surface de contact de ce catalyseur en présence du diol au moyen d'une agitation vigoureuse.

1. Prenons, par exemple, le cas de l'éthylène glycol. Il nous a fourni le méthyl-2 dioxolane. On peut expliquer cette formation en admettant qu'une première déshydratation donne de l'acétaldéhyde et que celui-ci, à mesure qu'il est engendré, réagit sur le glycol restant pour nous donner le dioxolane correspondant selon l'équation suivante :

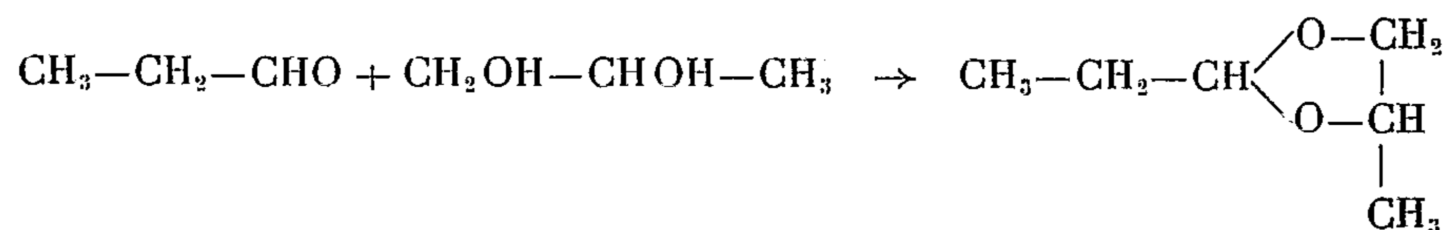


Mais les rendements dans ce cas précis sont de l'ordre de 10 %.

2. Sur le propylène glycol-1.2 la réaction précédente se répète, mais avec des rendements supérieurs et l'on aboutit dans ce cas à l'éthyl-2. méthyl-4 dioxolane avec passage intermédiaire du propanal de la façon suivante :



et

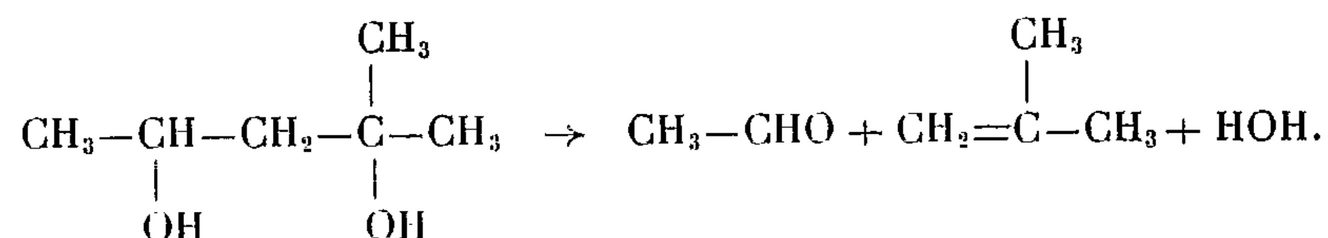


(Constantes obtenues : É 113-118°; n_D^{20} 1,402.)

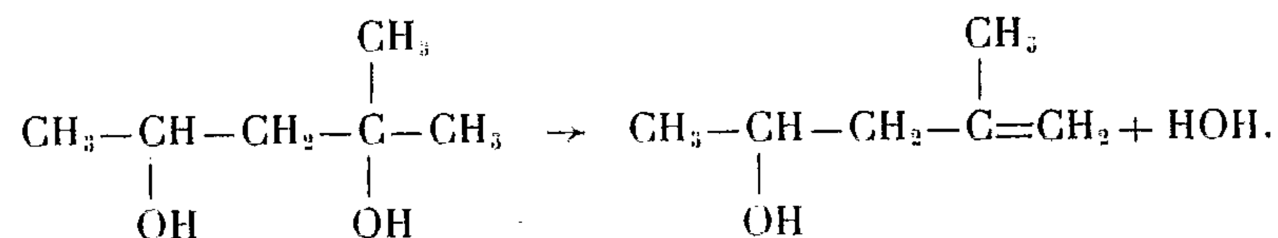
3. Le propane diol-1.3 totalement primaire, dont les fonctions alcools sont séparées par un atome de carbone, ne nous a donné, comme il fallait s'y attendre, que des traces d'alcool allylique.

4. Le méthyl-2, pentane diol-2.4 nous a posé un problème plus délicat. Il nous a fourni des traces d'acétaldéhyde [1], de l'isobutylène (15 %),

du méthyl-2 pentadiène-1.3 (20 %) et du méthyl-2 pentène-1 ol-4 (55 %). La formation d'acétaldéhyde et d'isobutylène s'explique aisément si l'on considère qu'il peut y avoir coupure après l'atome de carbone portant la fonction alcool secondaire et déshydratation entre les deux fonctions alcools de la façon suivante :

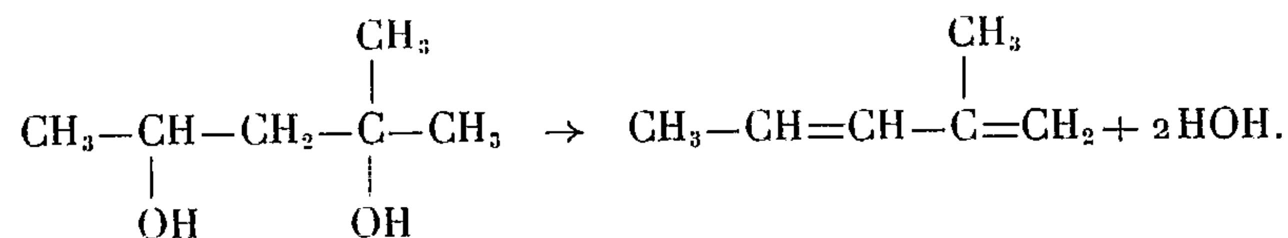


La formation de méthyl-2 pentène-1 ol-4 s'explique par la création d'une liaison éthylénique en β, la première déshydratation se faisant sur la fonction alcool tertiaire selon l'équation suivante :



(Constantes obtenues : É 128-130°; n_D^{18} 1,4330.)

D'autre part, par analogie avec ce qui se passe dans le cas de l'acide ricinoléique où l'on obtient l'heptanal et l'acide undécylénique, ici l'on aboutit à l'éthanal et à l'isobutylène. La réaction, cependant, peut suivre une autre voie. La déshydratation peut se faire également sur les deux fonctions alcools et conduire à l'obtention du méthyl-2 pentadiène-1.3 selon l'équation suivante :



(Constantes obtenues : É 62-68°; n_D^{17} 1,4420.)

L'isobutylène, gaz inflammable, a été mis en évidence en le faisant barbotter alors qu'il se dégageait au cours de la réaction dans une solution de brome chloroformé. Après absorption du gaz, la solution a été décolorée par l'hyposulfite de soude. La distillation du dibromoisobutylène ainsi obtenue nous a donné les constantes suivantes : É 150°; n_D^{18} 1,5080.

L'acétaldéhyde a été identifié en précipitant l'eau de décantation dans une solution de 2.4-dinitrophénylhydrazine et en prenant le point de fusion de ce précipité après recristallisation dans l'alcool.

5. Le méthyl-2 propyl-2 propane diol-1.3 où l'absence d'hydrogène sur le carbone central ne peut conduire à une déshydratation ordinaire, nous a fourni toute une série de produits de séparation difficile par distillation.

Nous avons cependant mis en évidence la formation :

1° d'alcool méthylique;

2° de méthyl-2 pentanal;

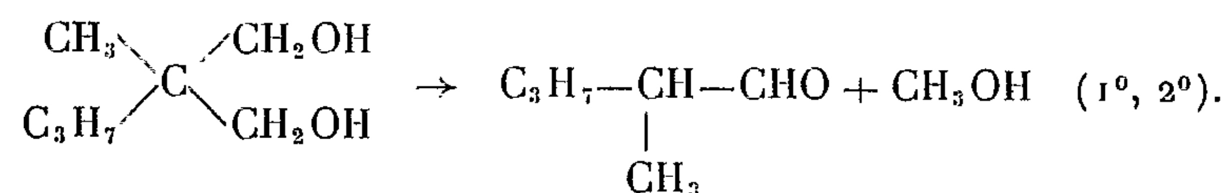
3° de méthyl-2 pentanol;

4° de dioxyde de di-(méthyl-propyl) isopropylidène;

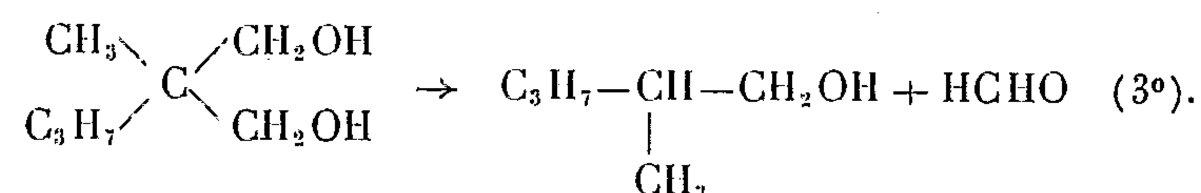
5° de (méthyl-1 butyl)-2 méthyl-5 propyl-5 dioxane-1.3.

On peut expliquer la formation de ces différents dérivés par un retour aux éléments générateurs, de la façon suivante :

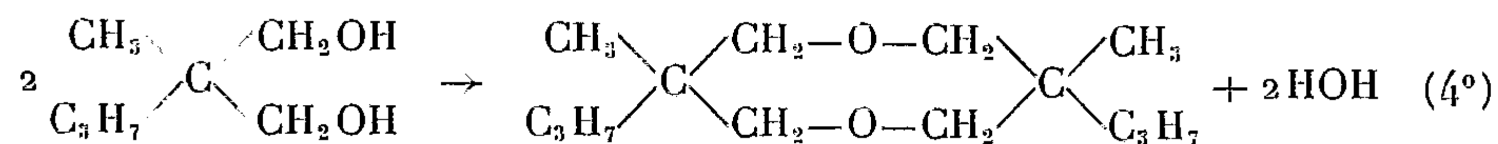
L'aldéhyde s'obtiendrait ainsi :



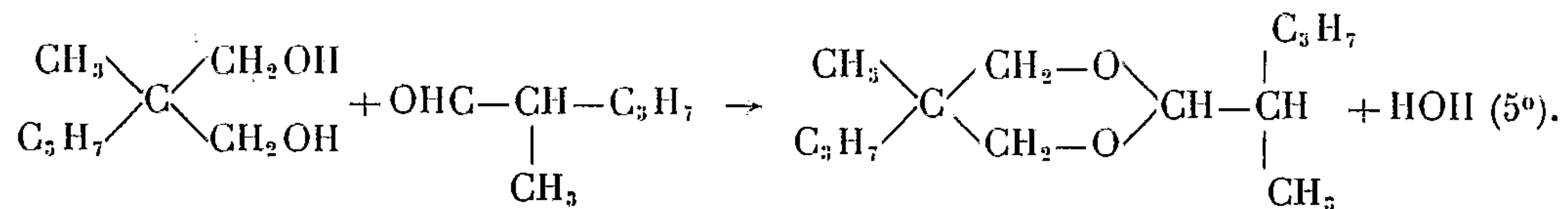
L'alcool se formerait ainsi :



Le dioxyde s'obtiendrait par déshydratation de deux molécules de diol :



et le dioxane par action de l'aldéhyde sur le diol :



En conclusion, on voit que l'action de l'anhydride molybdique sur les diols est assez inattendue. On n'aboutit pas à une simple déshydratation mais plutôt à une série de déshydratations qui se termine par l'obtention de dioxolanes chaque fois que la molécule s'y prête. Nous verrons plus tard que l'anhydride molybdique est un catalyseur de choix pour la préparation de ces mêmes dioxolanes.

(*) Séance du 9 mai 1960.

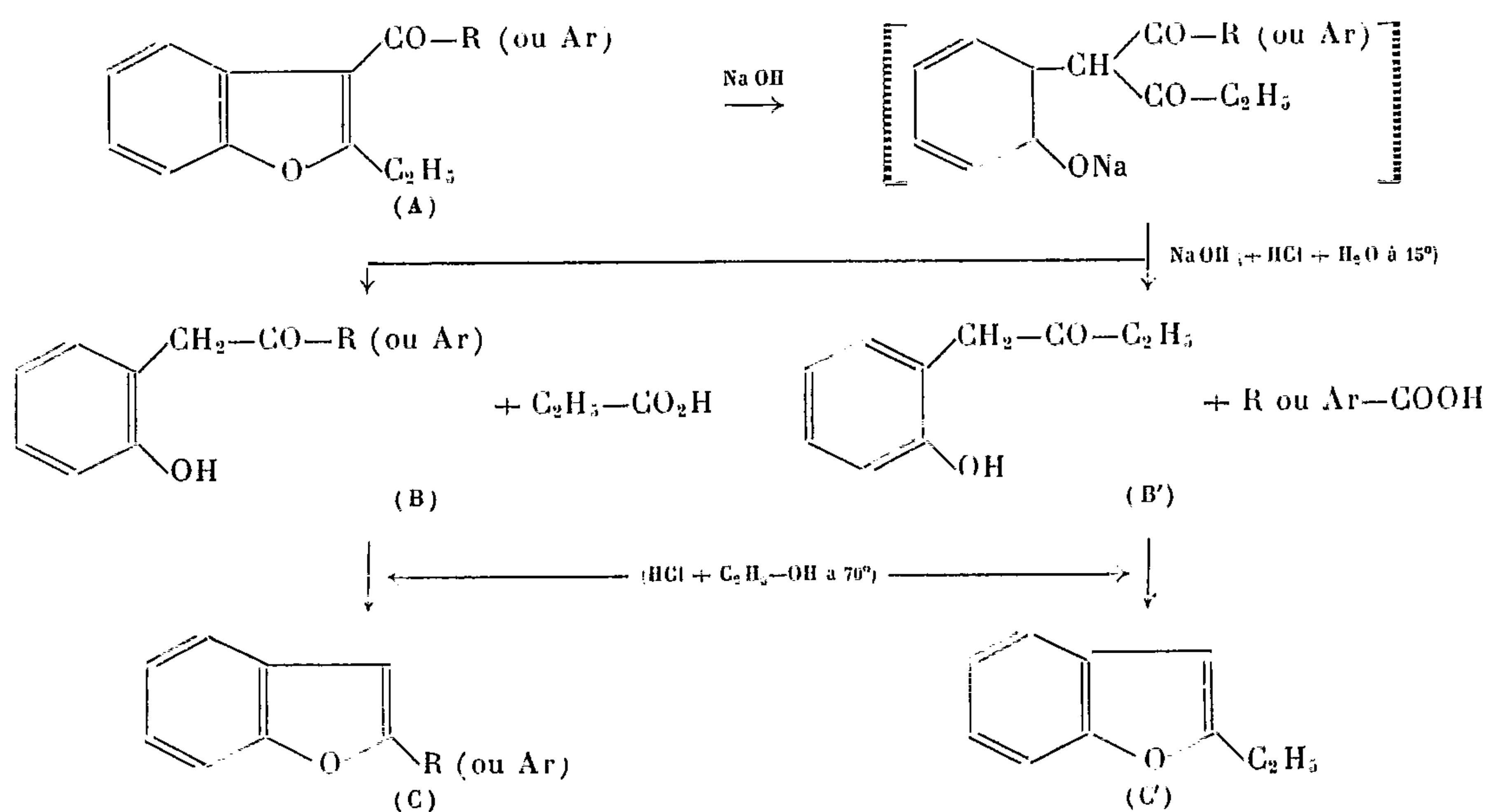
(1) SCHMERLING, FRIEDMAN et IPATIEFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2448.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le benzofuranne. Application de la dégradation alcaline des éthyl-2 acyl-3 benzofurannes à la préparation de nouveaux composés benzofuranniques substitués en position* 2 [1]. Note (*) de MM. **Émile Bisagni** et **René Royer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On indique une méthode de préparation de nouveaux composés benzofuranniques substitués en position 2 par les groupements ω-propanoïque, ω-phénylpropylique, diméthoxy-2.5 phénylique et thiénylique.

En milieu alcalin, les éthyl-2 acyl-3 benzofurannes (du type A) sont ouverts au niveau de la liaison 1.2, puis dégradés en acides formés aux dépens des substituants primitivement fixés sur le noyau hétérocyclique et en (hydroxy-2′ benzyl) alcoyl ou arylcétones (des types B et B′) cyclisables, par acidification, en alcoyl ou aryl-2 benzofurannes (du type C), notamment en éthyl-2 benzofuranne (C′). Nous avions ainsi obtenu [2] les phényl-2, (méthoxy-4′ phényl)-2, (méthyl-2′ méthoxy-4′ isopropyl-5′ phényl)-2 et heptyl-2 benzofurannes à partir des benzoyl-3, (méthoxy-4′ benzoyl)-3, (méthyl-2′ méthoxy-4′ isopropyl-5′ benzoyl)-3 et octanoyl-3 éthyl-2 benzofurannes.

Nous appliquons ici cette méthode à la synthèse de nouveaux composés benzofuranniques portant, en position 2, des substituants qu'il serait, sinon impossible, du moins très laborieux d'introduire selon d'autres techniques,



Les transformations effectuées sont les suivantes :

Acide β(éthyl-2 benzofuroyl-3)propionique [I : formule A avec $R = (CH_2)_2COOH$] en acide β (benzofuryl-2)propionique [II : C avec $R = (CH_2)_2COOH$]; phényl-1 (éthyl-2′ benzofuroyl-3′)-3 propane [III :

A avec Ar = $(CH_2)_3C_6H_5$] en phényl-1 (benzofuryl-2')-3 propane [IV : C avec Ar = $(CH_2)_3C_6H_5$]; éthyl-2 (diméthoxy-2'.5' benzoyl)-3 benzofuranne [V : A avec Ar = $C_6H_3(OCH_3)_2$ (2.5)] en (diméthoxy-2'.5' phényl)-2 benzofuranne [VI : C avec Ar = $C_6H_3(OCH_3)_2$ (2.5)]; éthyl-2 (thénoyl-2')-3 benzofuranne [VII : A avec Ar = C_4H_3S (2)] en (thiényl-2')-2 benzofuranne [VIII : C avec Ar = C_4H_3S (2)].

Le tableau ci-dessous indique les rendements des différents composés formés après dégradation sodique et acidification. Nous n'avons pas cherché à extraire l'acide propionique, mais nous avons pu séparer les acides phénylbutyrique (IX), diméthoxy-2.5 benzoïque (X) et thénoïque (XI) formés respectivement à partir de (III), (V) et (VII).

Au cours de la dégradation de (VII), nous avons pu isoler l'(hydroxy-2 benzyl) (thiényl-2') cétone [XII : B avec Ar = C_4H_3S (2)] intermédiairement formée.

Dans les mêmes conditions, la décomposition sodique de l'éthyl-2 (furoyl-2')-3 benzofuranne [XIII : A avec Ar = C_4H_3O (2)] n'a pas donné de produit défini.

A.	(C) %.		(Ar—COOH) %.		(C') %.
(I)	(II)	26	-	-	7
(III)	(IV)	47,5	(IX)	34,5	11,5
(V)	(VI)	11	(X)	47,5	34
(VII)	(VIII)	55	(XI)	11,5	13,5

Partie expérimentale. — (I) ($C_{14}H_{14}O_4$) a été préparé en abandonnant pendant 18 h à 15°, 0,33 mol de C', 0,5 mol d'anhydride succinique et 0,66 mol de Cl_3Al dans 350 ml de $C_6H_5NO_2$. Après décomposition par l'eau et entraînement du $C_6H_5NO_2$ à la vapeur, on extrait (I) au CO_3Na_2. Rdt 65 % par rapport à C'. Microcristaux incolores (de la ligroïne ou de l'éthanol), F 95°. Calculé %, C 68,29; H 5,69; trouvé %, C 68,50; H 5,88.

Les cétones (III), (V), (VII) et (XIII) ont été obtenues en condensant respectivement les chlorures d'ω-phénylbutyryle, de diméthoxy-2.5 benzoyle, d'α-théonyle et d'α-furoyle sur C' en milieu benzénique et en présence de Cl_4Sn, selon la technique que nous avons antérieurement décrite (3; 2). (III) : $C_{20}H_{20}O_2$: $É_{12}$ 236-237°; aiguilles incolores (de l'éther de pétrole), F 43-45°, Rdt 62 %. Calculé %, C 82,19; H 6,84; trouvé %, C 82,24; H 6,63. (V) : $C_{19}H_{18}O_4$: $É_{13}$ 242-243°; liq. jaune, n_D^{23} 1,6041, Rdt 85 %. Calculé %, C 73,54; H 5,80; trouvé %, C 73,88; H 5,99. (VII) : $C_{15}H_{12}O_2S$: $É_{14}$ 224-226°, liq. ambré, n_D^{19} 1,6408, Rdt 66 %. Calculé %, C 70,31; H 4,68; S 12,50; trouvé %, C 70,81; H 5,01; S 12,30. (XIII) : $C_{15}H_{12}O_3$: $É_{15}$ 218-220°, liq. jaune, n_D^{21} 1,6217, Rdt 40 %. Calculé %, C 75,00; H 5,00; trouvé %, C 74,64; H 5,36.

Les dégradations sodiques des cétones précédentes ont été réalisées selon la technique que nous avons mise au point antérieurement ([2]). (II) : $C_{11}H_{10}O_3$: aiguilles incolores (de l'éthanol dilué), F 118-119°.

Calculé %, C 69,47; H 5,26; trouvé %, C 69,16; H 4,99. *Éther éthylique de* (II) : $C_{13}H_{14}O_3$: $É_{12}$ 230-231°, aiguilles incolores (de l'éther de pétrole), F 53-55°. Calculé %, C 71,55; H 6,42; trouvé %, C 70,80; H 6,54. (IV) : $C_{17}H_{16}O$: $É_{13}$ 200-202°, liq. jaune, n_D^{17} 1,5900. Calculé %, C 86,45; H 6,77; trouvé %, C 86,40; H 7,06. (VI) : $C_{16}H_{14}O_3$: $É_{12}$ 228-230°, aiguilles incolores, fluorescentes (de l'éthanol), F 67°. Calculé %, C 75,59; H 5,51; trouvé %, C 75,70; H 5,81. (VIII) : $C_{12}H_8OS$: aiguilles incolores (de l'éthanol), F 96-97°. Calculé %, C 72,00; H 4,00; S 16,00; trouvé %, C 71,97; H 4,19; S 15,95. (XII) : $C_{12}H_{10}O_2S$: aiguilles jaunes, F 93-94°. Calculé %, C 66,05; H 4,59; S 14,67; trouvé %, C 65,94; H 4,65; S 14,55.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) Recherches sur le benzofuranne, III. R. ROYER, P. DEMERSEMAN et E. BISAGNI, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(2) R. ROYER et E. BISAGNI, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 395.

(3) E. BISAGNI, N. P. BUU-HOÏ et R. ROYER, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3688 et 3693; N. P. BUU-HOÏ, E. BISAGNI, R. ROYER et C. ROUTIER, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 625; E. BISAGNI, *Thèse*, Université de Paris.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie,* 26, *rue d'Ulm, Paris,* 5e.)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'existence d'une phase hydrothermale terminale dans le métamorphisme de contact de la Serra de Sintra (Portugal).* Note (*) de M. **Carlos Alberto de Matos Alves**, présentée par M. Paul Fallot.

La Serra de Sintra, massif cristallin de forme à peu près elliptique de 5,10 km, se trouve à 20 km environ à l'Ouest de Lisbonne. Cette formation éruptive est constituée par des granites, microgranites, syénites, microsyénites, gabbros, mafraïtes, diorites et brèches hybrides ([1]). Les roches les plus importantes, par leur étendue, sont représentées par le noyau syénitique, qui, entouré à l'Est par le granite, descend jusqu'à la mer. Cette formation d'âge crétacé ([2]), entourée par des formations sédimentaires diverses, recoupe des calcaires lusitaniens, à l'Est, formant au contact une importante auréole de métamorphisme.

Des filons de granite provenant du massif, traversent les calcaires du Malm.

Au Nord, des conglomérats, attribués à l'Oligocène, s'appuyent contre la formation éruptive.

Les skarns et les cornéennes produits par le métamorphisme de contact

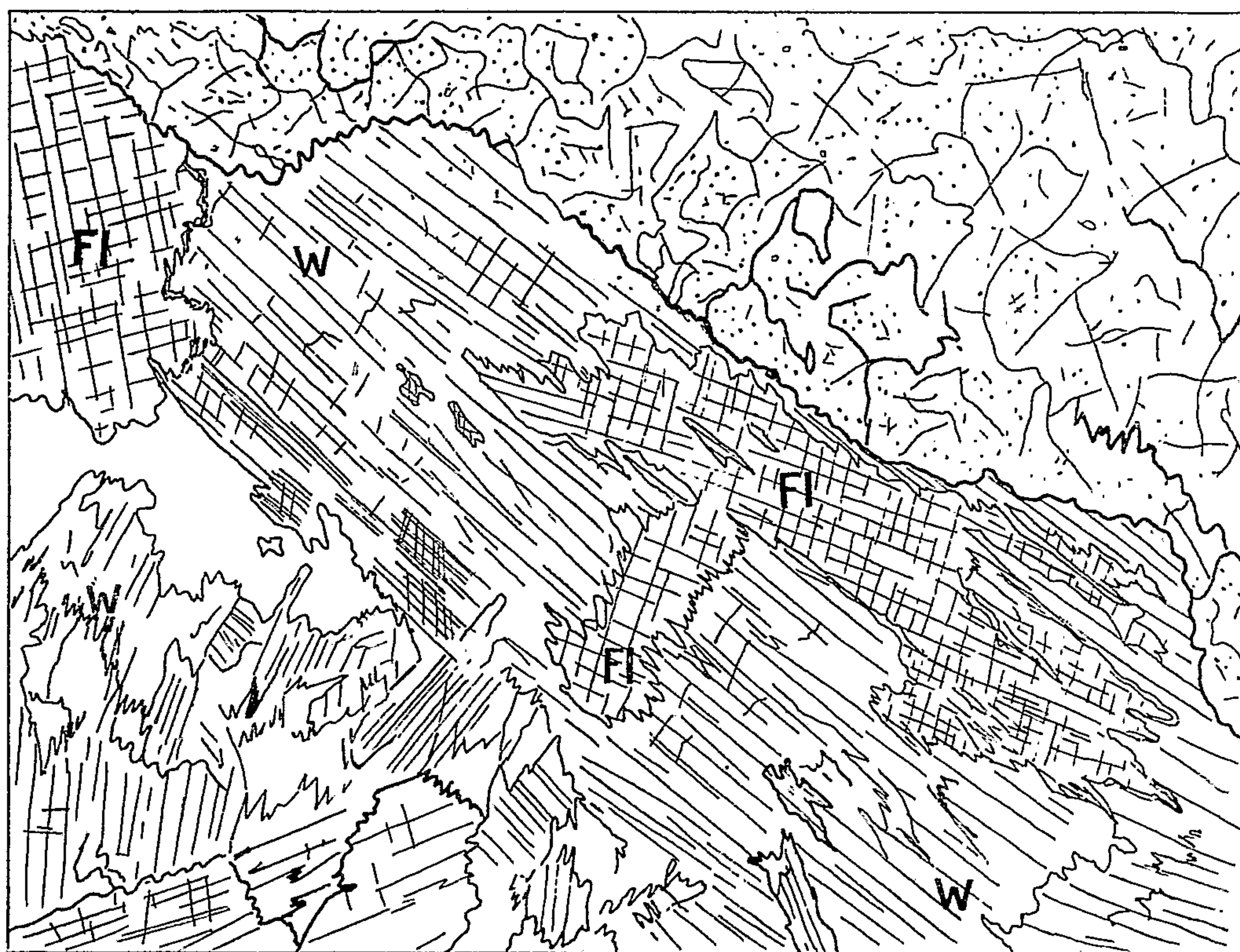


Fig. 1. — Fluorine s'insinuant dans wollastonite. W, wollastonite; Fl, fluorine.

sont constitués, essentiellement, par du grossulaire, la wollastonite, le diopside et l'idocrase. Dans quelques échantillons on a trouvé, en outre, la prehnite.

Dans le granite lui-même des effets d'endomorphisme calcaire se manifestent par l'apparition, au contact : 1° de diopside; 2° de wollastonite; 3° de calcite en voie de transformation en une amphibole verte fibreuse.

C'est un fait particulier concernant la wollastonite d'endomorphisme et le quartz propre du granite, dont il sera question dans cette Note.

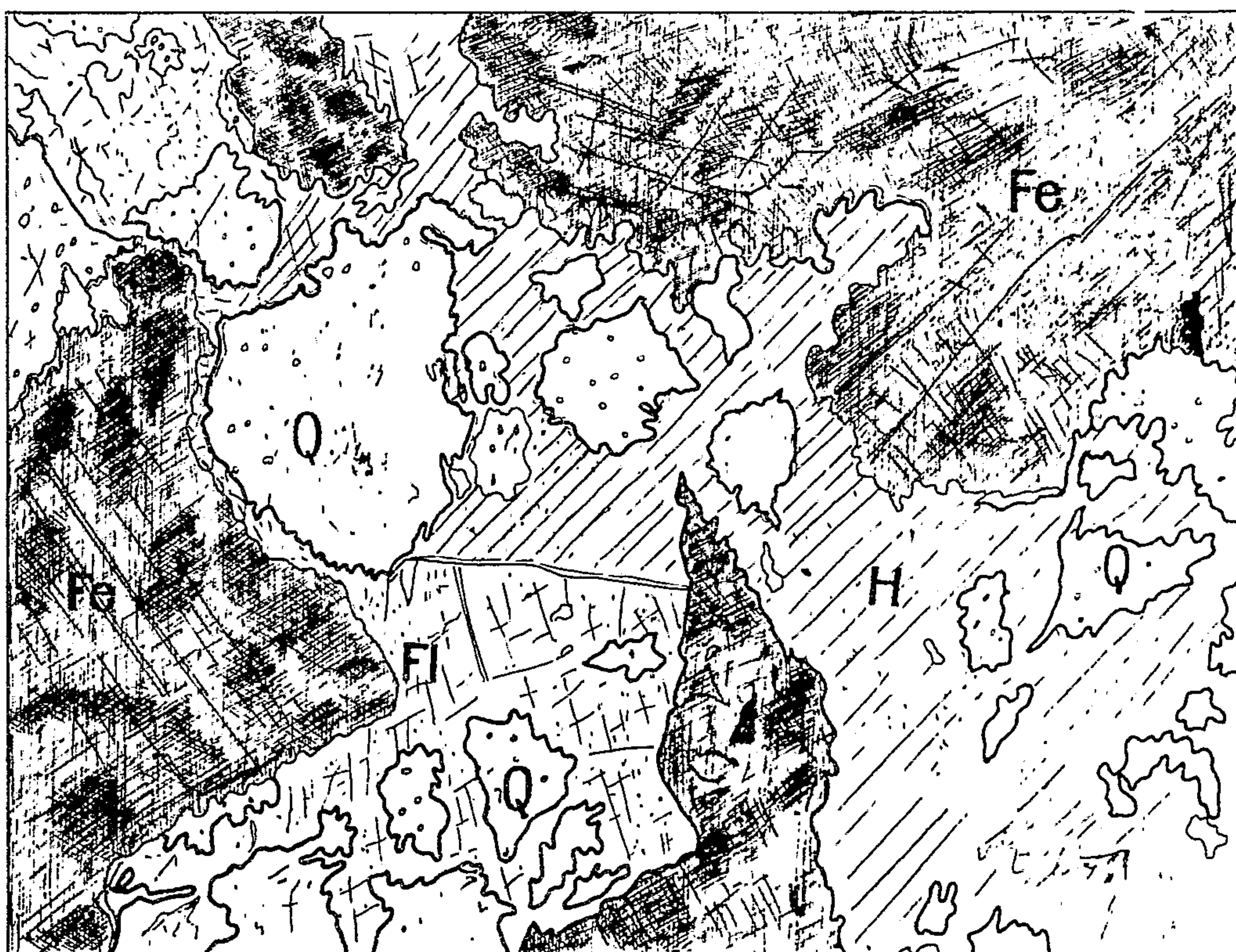


Fig. 2. — Quartz éclaté entouré par de la fluorine (*en bas* et légèrement *à gauche*) et de la heulandite. Q, quartz; Fl, fluorine; Fe, feldspath; H, heulandite.

a. Remplacement partiel de la wollastonite par la fluorine. — Celle-ci s'insinue à travers les clivages les plus faciles de la wollastonite, la corrode et progressivement en occupe la place.

A part cela, on voit aussi, et un peu partout, de beaux cristaux de cette même fluorine.

b. On observe par ailleurs des veinules de fluorine et de heulandite, en forme de digitations fines, entourant et cimentant des éclats anguleux de quartz, ces derniers provenant d'un seul cristal.

L'aspect en est franchement micropegmatitique, l'étude seule des

extensions des éclats de quartz, accuse l'appartenance de ceux-ci à un seul grain. Les fragments ayant, au plus, pivoté de quelques degrés.

Les grains originaux se reconstituent facilement comme un puzzle.

Ce rôle, joué par la fluorine et par la heulandite, est tout à fait particulier.

La fluorine remplace la wollastonite, elle est donc postérieure à la formation du silicate de calcium du contact. Selon Barth, on peut échelonner la température de formation de la wollastonite entre 900 et 450°, suivant la profondeur et la pression sous lesquelles elle s'est formée.

Le caractère postérieur de la venue de fluorine et de heulandite étant d'accord avec les températures attribuées par Fersman à la formation de ces deux minéraux, de 100 à 450°, il semble ainsi qu'il se dégage dans ce secteur, la nécessité d'admettre l'existence d'une phase hydrothermale terminale avec formation de minéraux de basse température, susceptible de constituer la dernière phase du cycle éruptif du massif de Sintra.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) J. BRAK-LAMY, *Granitos da Serra de Sintra*, Société Géologique du Portugal, 10, 1952.

(2) TORRE DE ASSUNÇAO et BRAK-LAMY, *Géologie et Pétrographie du Massif éruptif de Sintra*, Société Géologique du Portugal, 10, 1952.

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur la géologie de la région sud-occidentale des Vosges aux environs de Passavant-la-Rochère (Haute-Saône).* Note (*) de Mlle **Marie-José Jacoulet**, MM. **Nicolas Théobald** et **Jean Thiébaut**, présentée par M. Paul Fallot.

A la suite de la découverte d'un nouvel affleurement du socle ancien au Nord de Passavant-la-Rochère (Haute-Saône) (1), des levers géologiques systématiques exécutés au cours des derniers mois sur les feuilles au 20 000e de Monthureux-sur-Saône 3-4 et 7-8 ont permis de mettre en évidence l'existence de trois nouveaux pointements du socle cristallin, du Permien totalement inconnu jusque-là, ainsi que de préciser la stratigraphie du Trias et la structure géologique de la région.

1. Les pointements éruptifs : *a.* Au lieu dit « la Verrerie-de-Selles » (881,75-340,50), le long de la route et dans les carrières abandonnées, affleurent du *granite* et du *microgranite* dont les relations ne sont pas visibles.

— Le granite (quartz, orthose perthitique, albite, biotite) a subi postérieurement à sa cristallisation une phase cataclastique soulignée par des petites fractures ultérieurement colmatées par du quartz.

— Le microgranite est formé de phénocristaux de quartz, orthose perthitique, plagioclases pseudomorphosés en séricite et goethite et mica blanc au sein d'une pâte caractérisée par une grande abondance de micropegmatites disposés notamment en auréoles autour des phénocristaux de quartz et de feldspath et dans le fond des golfes de corrosion de ces derniers.

b. A « la Croix du Gendarme » (879,05-340,80) coexistent un filon de *pyroméride* à grands sphérolites, un filon de microgranite très voisin de celui qui vient d'être décrit et un granite assez fortement mylonitisé où abondent des plages de micropegmatite graphique.

On peut imaginer deux hypothèses quant à la mise en place de ces roches. Dans la première, le granite est antérieur; le broyage traduit une zone de fragilité du socle qui a permis ultérieurement la mise en place du microgranite et de la pyroméride. Dans la seconde, les trois roches sont contemporaines, mais les déformations ont porté essentiellement sur la roche grenue moins homogène. Les dimensions de l'affleurement réduites à quelques dizaines de mètres ne permettent pas de conclure.

Nous noterons que les roches de cet affleurement ne sont pas sans analogie avec celles décrites dans les Vosges septentrionales (2), (3), (4).

c. Enfin, des *granites* dont la composition est assez voisine de celui de la Verrerie-de-Selles, ont été cartographiés à Droiteval (875,75-344,77), au viaduc de Passavant (876,40-336,53) et au « Bas-des-Cuves », non loin des tufs éruptifs antérieurement décrits (1).

2. Le Permien affleure au fond des vallées du Morillon et de l'Ourche. En bordure de cette dernière, à proximité de la maison forestière de Senennes, une carrière abandonner permet d'observer, entre le granite et

les grès à cornaline de la base du Trias, un Permien comprenant de bas en haut :

— 0,30 à 0,50 m de poudingues à galets siliceux, ovoïdes, pouvant atteindre des dimensions céphalaires, unis par un ciment siliceux grossier peu cohérent de teinte verte ou rouge, renfermant des fragments d'ossements de Reptiles;

— 1,50 m de grès grossiers avec galets épars et lentilles argileuses verdâtres et rougeâtres;

— 0,20 m d'argile schisteuse;

— 0,50 m de grès grossiers;

— 0,20 m d'argiles schisteuses.

3. Plus haut affleure le TRIAS. Il débute souvent par du grès à cornaline. Ce dernier manque par endroits, mais peut atteindre une quinzaine de mètres au Bas-des-Cuves. Cette formation a nivelé les reliefs sous-jacents. Au-dessus, les *grès à dragées de quartz* épais de près de 10 m, souvent silicifiés, dégagés par l'érosion en relief rocheux, fournissent un repère précieux pour les levers cartographiques. Ce poudingue peut être considéré comme l'équivalent du poudingue de Sainte-Odile des Vosges septentrionales et centrales.

Il est en effet surmonté par 1° 25 à 30 m de grès fins, micacés, tendres à galets d'argile et nodules d'oxyde de manganèse, équivalent des *grès intermédiaires* et 2° 15 m environ de *grès à Voltzia*, identique à celui des Vosges septentrionales et centrales.

4. Au point de vue de la STRUCTURE GÉOLOGIQUE, il doit être précisé que :

1° l'axe de relèvement Sud-Ouest-Nord-Est passant par Passavant correspond à un horst dans la région de Rondey, du mont Paron et du Morillon;

2° la zone déprimée de la Rochère forme un fossé tectonique;

3° la zone se trouvant plus au Nord encore, dessine un anticlinal à socle cristallin, à pendage peu accusé, limité, au Sud seulement, par une faille;

4° dans le réseau de failles verticales, assez compliqué, dominent les directions subméridiennes, puis les directions Sud-Ouest-Nord-Est et enfin Ouest-Est.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) N. THÉOBALD, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 207.

(2) J. JUNG, *Mém. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, n° 2, 1928, 448 pages.

(3) N. THÉOBALD, *Annales Universitatis saraviensis, Scientia*, 2, nos 1-2, 1953, p. 1-38.

(4) J. P. VON ELLER, *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine* (sous presse).

GÉOLOGIE. — *Sur la paléogéographie primaire du versant sud de la Montagne Noire.* Note de M. **François Boyer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'analyse des faciès paléozoïques et leurs variations, en particulier au Caradoc, montrent des tendances à l'émersion, souvent réalisées sous forme d'îles, au Sud d'une zone de haute mer située sur l'emplacement de l'*axe métamorphique actuel.*

Au Nord de Carcassonne, une bande étroite de terrains primaires très redressés, d'âge cambrien inférieur à viséen, constitue les monts du Minervois, contreforts sud-ouest de la Montagne Noire. Grâce à ses plis est-ouest amples et profonds, cette région est la seule du massif à montrer une série paléozoïque aussi complète; ce qui a permis à M. Thoral et à B. Gèze d'y retrouver, dès 1939 ([1]), la phase orogénique « de Trondjem ». En effet, à la faveur de l'érosion antécaradocienne les ensembles marins cambrien et dévonien se trouvent souvent très rapprochés sur le flanc de certains plis.

Le Caradoc, qui marque le retour de la mer après l'émersion landeilienne, peut être suivi sur plus de 40 km. Des schémas paléogéographiques cohérents se dégagent de l'étude des variations de faciès, mais s'opposent au caractère « émersif » de la zone axiale au primaire, idée généralement admise.

Les mêmes grès arkosiques grossiers, minerais de fer oolithiques et lumachelles à Brachiopodes, discordants sur n'importe quel terme du Cambrien, ceinturent l'anticlinal de Fournes. Sur le flanc sud, des colonies de Tabulés ([2]) et des conglomérats témoignent de la proximité du rivage. Par contre, plus au Nord et au Sud, on passe à des grès fins et à des schistes azoïques; ainsi sur le flanc nord du synclinal des Ilhes, ce Caradoc à faciès fin repose en concordance stratigraphique tranquille sur les « schistes X » de la zone axiale. Il est probable qu'une île encore émergée au début du Caradoc se trouvait à l'emplacement du futur pli hercynien de Fournes, tandis qu'à l'approche de la zone axiale on constatait un éloignement relatif des aires d'alimentation.

Dans le Sud du Minervois, le Caradoc redevient grossier; les Polypiers sont de nouveau présents avec des conglomérats remaniant directement le Tremadoc, érodé sur le flanc sud de l'anticlinal de Montbonous. A l'extrême Sud l'épaisseur de grès grossier augmente; les schistes Caradoc supérieur se réduisent jusqu'à disparition. Des terres émergées se dessinaient donc à la place de l'actuelle plaine de Carcassonne.

A la lumière de la paléogéographie du Caradoc, on peut procéder à l'analyse détaillée de la série stratigraphique antérieure aux mouvements llandeiliens et en préciser les conditions de dépôt. La profondeur n'est jamais grande et la terre se rapproche du Cambrien supérieur au Caradoc.

Dès le Géorgien inférieur des variations dans l'épaisseur et la nature du matériel détritique indiquent une paléomorphologie sous-marine à l'emplacement de futures structures hercyniennes (sillon du synclinal de Lastours, au Sud de l'anticlinal de Fournes). Au sommet, un niveau de microconglomérats feldspathiques marque une pulsation précédant de peu l'apparition des premiers *Archæocyathus*.

Le Géorgien supérieur débute par des alternances carbonatées et détritiques ([3]); la sédimentation calcaire s'est établie très tôt dans certaines régions (Fauzan, au Sud-Est du Minervois), alors que dans d'autres le prélude carbonaté est très réduit (sillon de Lastours et abords de la zone aziale). Ensuite se succèdent : calcaires dolomitiques à Archæocyathidés ([4]), dolomies massives, dolomies syngénétiques, alternances schisto-dolomitiques à silex et Stromatolithes ([5]), calcaires noduleux à Algues et Hyolithes ([6]), calcaire marmoréen azoïque. Les influences terrigènes s'éteignent, mais la profondeur reste faible.

L'Acadien débute par des faciès apparentés aux « griottes », manifestant une certaine instabilité des fonds ([7]), déjà inscrite dans les calcaires « entrelacés » de la fin du Géorgien, et se poursuit par des schistes violets ferrugineux. L'ensemble a 40 m à peine, et dans le Nord du Minervois se réduit à quelques mètres de brèche monogénique à pélites violacées. Des déformations sous-marines en haute mer recevaient les apports réduits et fins d'une terre en début de rhexistasie (H. Erhart, 1956). Sur les schistes acadiens, dans tout le Sud de la Montagne Noire, 60 m de grès quartzites fins marquent le retour définitif des influences terrigènes.

Vers la base du Trémadoc une séquence positive de transgression (grès-schistes-calcaires; 80 m en tout) comporte quelques niveaux de microconglomérats représentant un « écho » ([8]) de la phase vendéenne dans le Minervois.

L'Ordovicien inférieur est un véritable flysch, témoignant d'une influence terrigène grandissante (herbiers à *Vexillum* de l'Arenig) couronnée par l'émersion générale llandeilienne.

Au total, c'est au Caradoc que la première paléogéographie du Minervois paraît définissable. Les indices d'une fosse à l'emplacement de la zone axiale et la tendance à l'émersion sous forme d'îles au Sud, qu'on relève à cette époque, se marquent encore dans les terrains postérieurs.

Près de Félines (Est du Minervois), le Dévonien inférieur se présente sous deux faciès, l'un dolomitique, concordant sur le Gothlandien et le Caradoc, l'autre détritique, discordant sur l'Arenig, indiquant l'existence d'une île à la fin du Silurien. Dans le synclinal de Cabrespine des calcaschistes versicolores représentent un équivalent latéral des « griottes » du synclinal de Caunes au Sud du Minervois (Dévonien supérieur). On retrouve le faciès calcaschisteux en bordure de la zone axiale dans le Saint-Ponais et jusque dans les monts de Faugères où il passe au faciès « griotte » vers le Sud ([9]).

Au cours du Paléozoïque la tendance à l'émersion s'atténue donc lorsqu'on se rapproche de la zone axiale. Il devient dès lors difficile de la considérer comme zone émergée alimentatrice. B. Gèze invoque pourtant cet argument stratigraphique en faveur de sa théorie des nappes ([10]). Or l'étude du Minervois montre que cette région est celle des fonds instables ou des terres émergées, connus aussi au Sud, dans le Mouthoumet ([11]), alors que les faciès de haute mer se trouvaient plus au Nord. Il semble en être de même dans l'Est de la Montagne Noire dont les faciès s'ordonnent mieux selon une vue autochtoniste.

Ordinairement retenue comme preuve d'émersion de la zone axiale à partir de la fin du Silurien, l'absence d'affleurements dévoniens sur le versant nord s'explique aussi bien en considérant la forme des plis. En outre, plus au Nord, dans les Cévennes et la Lozère, la série primaire continue et peu plissée comporte au sommet des faciès gréso-calcaires attribuables au Dévonien ([12]).

Alors que les structures profondes et continues individualisées par l'orogenèse hercynienne dans la série paléozoïque de la Montagne Noire ont été préfigurées durant tout le primaire, la zone axiale serait une acquisition tardive, grande voussure hercynienne ([13]) dessinée sur l'emplacement d'une fosse subsidente et métamorphique, et relevée à nouveau lors des plissements pyrénéens.

(1) M. THORAL et B. GÈZE, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 891.

(2) Ce sont les Polypiers les plus anciens signalés en France jusqu'à présent (en voie de détermination par J. Lafuste).

(3) M. THORAL, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 39, n° 197, 1938, p. 149-151.

(4) Belle faune actuellement en cours d'études par F. Debrenne.

(5) Signalés pour la première fois par M. Thoral (*C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 3, 1953, p. 347-349) et retrouvés en plusieurs points du Minervois.

(6) Équivalents du faciès « entrelacé » de P. HUPÉ, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3481.

(7) A. OVTRACHT et L. FOURNIÉ, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 6, 1956, p. 71-80.

(8) Selon les idées de P. Pruvost.

(9) B. GÈZE, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 29, Mémoire n° 62, 1949.

(10) Postulant l'existence d'un relief à l'endroit de la zone axiale, B. Gèze est logiquement conduit à faire venir du Sud par charriage les faciès fins du Nord des monts de Pardailhan.

(11) Études inédites d'A. Ovtracht.

(12) D'après des études inédites de F. Espourteille et M. Rabinovitch.

(13) Conclusion pressentie par M. Thoral : « La zone axiale de la Montagne Noire ou la région située immédiatement au Sud de celle-ci a dû former une cordillère dans la mer silurienne, cordillère orientée comme le sera la future chaîne hercynienne (63e *Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences*, Liège, 1939, p. 557-564).

(*Laboratoire de Géologie appliquée, Faculté des Sciences, Paris*).

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine sédimentaire des porphyroïdes de Belle-Ile (Morbihan).* Note (*) de M. **Jean Cogné**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Belle-Ile est constituée par une série de schistes séririceux ou micacés épimétamorphiques (micaschistes supérieurs) rapportés traditionnellement au Briovérien. Parmi ces schistes figurent des faciès feldspathiques interstratifiés, cartographiés par C. Barrois ([1]) sous le nom de schistes et gneiss granulitiques. Ce sont des schistes glanduleux assez clairs, à trame satinée verdâtre, englobant des grains de quartz et surtout de feldspaths abondants, dont la taille oscille de quelques millimètres à 2 ou 3 cm. De forme généralement globuleuse, ces éléments donnent à la roche une physionomie incontestable de « porphyroïde » au sens où l'entendait J. de Lapparent ([2]).

Des formations analogues s'observent dans le prolongement structural des séries belle-îloises de part et d'autre de l'estuaire de la Loire. Malgré la distance séparant ces deux régions, l'importance de ces formations, tant à Belle-Ile qu'en Basse-Loire, permet d'y voir un niveau assez constant dans le Briovérien bordant au Sud l'importante unité paléogéographique ancienne qu'est la cordillère ligérienne ([3]). Par contre, on n'a pas retrouvé jusqu'à présent de formations analogues dans le Briovérien situé au Nord de cet axe structural primitif de la Bretagne méridionale.

Quelques caractères particuliers des porphyroïdes de Belle-Ile. — L'étude pétrographique montre chez ces porphyroïdes des caractères très voisins de ceux qui sont classiquement pris comme preuve d'une origine rhyolitique ou microgranitique pour ce genre de roche : présence de lacunes interprétées comme figures de corrosion magmatique dans les quartz et feldspaths noyés isolément au sein de la masse schisteuse.

Mais ici de telles lacunes sont toujours postérieures à de puissants phénomènes dynamiques qui ont laminé la trame schisteuse et étiré ou fracturé quartz et feldspaths à l'aurore du métamorphisme. De plus, s'il s'agit de corrosion métamorphique dans le cas des feldspaths (microcline perthitique plus ou moins recristallisé) le cas du quartz est plus complexe. On distingue, en effet, dans ces roches deux types de quartz fréquemment juxtaposés. D'une part du quartz en petits grains anguleux, éclatés avant la formation de la roche, d'autre part des grains plus gros, globuleux, parfois sub-automorphes et présentant d'abondantes lacunes. Les premiers subissent toutes les tensions éprouvées par l'ensemble de la roche depuis son origine : parfois intacts, ils présentent le plus souvent des signes évidents d'étirement et nourrissent finalement les filets siliceux de la trame schisteuse lorsque celle-ci se trouve laminée. Les seconds, par contre, bien que situés dans ce milieu soumis à d'importantes tensions sont remarquablement

frais, présentant une extinction très uniforme, et leur fragile structure lacunaire est parfaitement conservée. Il est évident que s'ils ont été préservés des tensions principales accompagnant le métamorphisme, c'est qu'ils leur sont postérieurs. De fait, l'analyse précise de leurs caractères montre que ce ne sont pas des quartz corrodés rhyolitiques anciens, mais des quartz authigènes récents présentant d'abondantes lacunes d'accroissement, et correspondant à un épisode de silicification lié aux dernières phases du métamorphisme épizonal dans les schistes séricîteux.

Ainsi donc, pas plus pour les quartz que pour les feldspaths, idiomorphisme (rare et toujours imparfait) et figures de corrosion ne sont dans les porphyroïdes de Belle-Ile une preuve d'origine éruptive, comme c'est le cas admis pour la majorité de ces formations.

LE CONTEXTE STRATIGRAPHIQUE. — 1. *Sous les porphyroïdes* on observe une remarquable série rythmique (Port Salin). Cette série, souvent graphiteuse, est constituée par des couches très fines, millimétriques, alternativement claires (quartzeuses) et sombres (argilo-séricîteuses) se répétant sur plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Elle offre une identité de composition et de structure étonnante avec la belle série rythmique de Saint-Pair ([4]) observée par M. J. Graindor ([5]) sous les tillites de Granville dans le Briovérien normand.

2. *Au niveau des porphyroïdes* de multiples faciès de caractère sédimentaire détritique peuvent être notés. En particulier : un niveau schisteux à galets très laminés de quartzite graphiteux (Nord de la pointe de Kerdonis); des niveaux de schistes graphiteux finement rythmiques passant à des porphyroïdes graphiteuses, montrant la présence de matière organique mêlée originellement à la roche mère des porphyroïdes (ce qui est incompatible avec une origine éruptive directe de celles-ci) (Pointe du Talus); des faciès bréchiques fins formés d'une pâte argilo-séricîteuse semée de petits éclats anguleux de quartz, quartzite, feldspaths (Port York, Port Kerel); dans les porphyroïdes elles-mêmes, présence fréquente de petits galets feldspathiques et très rare de petits galets granitiques et quartzitiques (Port Salin); des faciès gréso-arkosiques fins, à fine stratification entrecroisée (Pointe de Bigneul).

Tous ces faits permettent de voir à l'origine des porphyroïdes de Belle-Ile une série sédimentée dans un contexte détritique.

Le problème reste posé de l'origine du matériel quartzeux et surtout feldspathique qui y figure et de son mode de sédimentation. Il semble qu'une relation doive exister entre ces porphyroïdes et les granites gneissiques grossiers alcalins qui constituent vers le Nord la puissante armature de la cordillère ligérienne ([6]) : caractéristiques dans les deux formations, les microclines perthitiques y sont de même type. Mais ce lien entre granites et porphyroïdes ne peut être que l'objet d'hypothèses encore discutables. Parmi celles-ci deux retiennent l'attention, qui conduisent à voir à l'origine des porphyroïdes :

— soit un matériel pyroclastique *remanié*, lié à un volcanisme alcalin en rapport avec la granitisation développée au cœur de la cordillère ligérienne. Les caractères des porphyroïdes ne contredisent pas directement cette hypothèse, mais ne lui apportent aucun appui. Certains mêmes (taille et nature des feldspaths, fréquence du graphite, cadre lithologique) lui sont défavorables;

— soit un matériel arkosique grossier provenant de la désagrégation des granites alcalins soumis à l'action des agents atmosphériques et de l'érosion. Cela pose le problème de la remarquable conservation des feldspaths, indemnes de toute altération chimique d'origine météorique et de ce fait assez résistants, une fois séparés de leur roche mère, pour supporter un transport pouvant les user en petits galets plus ou moins globuleux. Seule une désagrégation physique des éléments granitiques, à l'exclusion des processus chimiques de l'arénisation (inconnus en climat froid), pourrait expliquer une telle origine. Ce fait important, joint à l'ensemble des caractères de la série belle-îloise, conduit à se demander si un parallélisme ne doit pas être tenté avec les formations glaciaires du Briovérien normand, parallélisme souligné par l'identité absolue des séries rythmiques dans l'un et l'autre cas. Une telle origine climatique a déjà été montrée pour d'autres porphyroïdes ([7]), mais l'empreinte du métamorphisme empêchera sans doute toujours d'arriver ici à une certitude.

(*) Séance du 9 mai 1960.

([1]) C. Barrois, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 26, 1897, p. 226-239.

([2]) J. de Lapparent, *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 32, 1909, p. 174-304.

([3]) P. Pruvost, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 345-360.

([4]) *C. R. Som. Soc. Géol. de Fr.*, 9, 1959, p. 254.

([5]) M. Graindor, *Mém. Carte Géol. Fr.*, 1957.

([6]) J. Cogné, *Mém. Carte Géol. Fr.*, 1958 (sous presse).

([7]) G. Cecioni, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1958, p. 413-436.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Remarques sur les séquences sédimentaires de l'Aalénien de Lorraine.* Note (*) de MM. **André Bernard** et **Louis Bubenicek**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La reconnaissance de la séquence sédimentaire de la minette lorraine permet de définir deux directions de recherches : pratiques (estimation des réserves), théoriques (paléogéographie de l'Aalénien).

Ainsi que le signale A. Lombard (1), les formations ferrifères sédimentaires de Lorraine constituent un exemple particulier, mais typique, de séries rythmiques intervenant dans la phase marno-calcaire de la série virtuelle générale. En effet, les formations ferrifères sont bien interstratifiées à l'échelle du gisement (mégascopique) entre les marnes toarciennes et les calcaires bajociens : à cette échelle, la série apparaît positive et normale.

A plus petite échelle (macroscopique), l'analyse des sédiments s'avère beaucoup plus complexe : le schéma proposé par A. Lombard (1), qui s'appuie sur les descriptions de Bichelonne et Angot (2) pour le bassin de Lorraine, de Lucius (3) pour le bassin luxembourgeois, peut se résumer de la manière suivante. Les lois de sédimentation des dépôts ferrifères et des dépôts stériles sont différentes : il y a une dualité d'origine qui se manifeste sur le plan séquentiel, d'une part par une alternance marno-calcaire, sédimentation normale, stérile, à tendance positive, d'autre part par des apports terrigènes, clastiques et ferrugineux, qui alimentent par à-coups les différents bassins de sédimentation.

L'étude stratonomique préliminaire des massifs ferrifères conduit à une interprétation différente des rythmes sédimentaires de la minette. L'examen pétrographique des différents termes lithologiques (lithotopes) montre sans équivoque que la quasi-totalité des sédiments aaléniens est d'origine détritique. Les calcaires apparaissent tous constitués par l'accumulation de fragments de coquilles : il s'agit de calcarénites. Les oolithes se disposent en fonction de leur granulométrie (4) : par extension de la terminologie de Grabau, il s'agit de ferri-arénites. Enfin, les roches argileuses sont toujours finement litées, et montrent tous les passages graduels au micro-grès quartzeux : dans ces passages, la granulométrie des phyllites s'avère équivalente (du point de vue de la sédimentation) de celle des grains clastiques quartzeux : il s'agit de lutite à structure litée, c'est-à-dire de shales (5).

Comme dans toute série détritique, c'est sur le facteur granulométrique que doit reposer la définition de la série virtuelle locale : nous avons été ainsi conduits à distinguer (*figure*) :

1. Les arénites grossières passant parfois aux rudites : crassins, microconglomérats de granules ferrifères, etc.

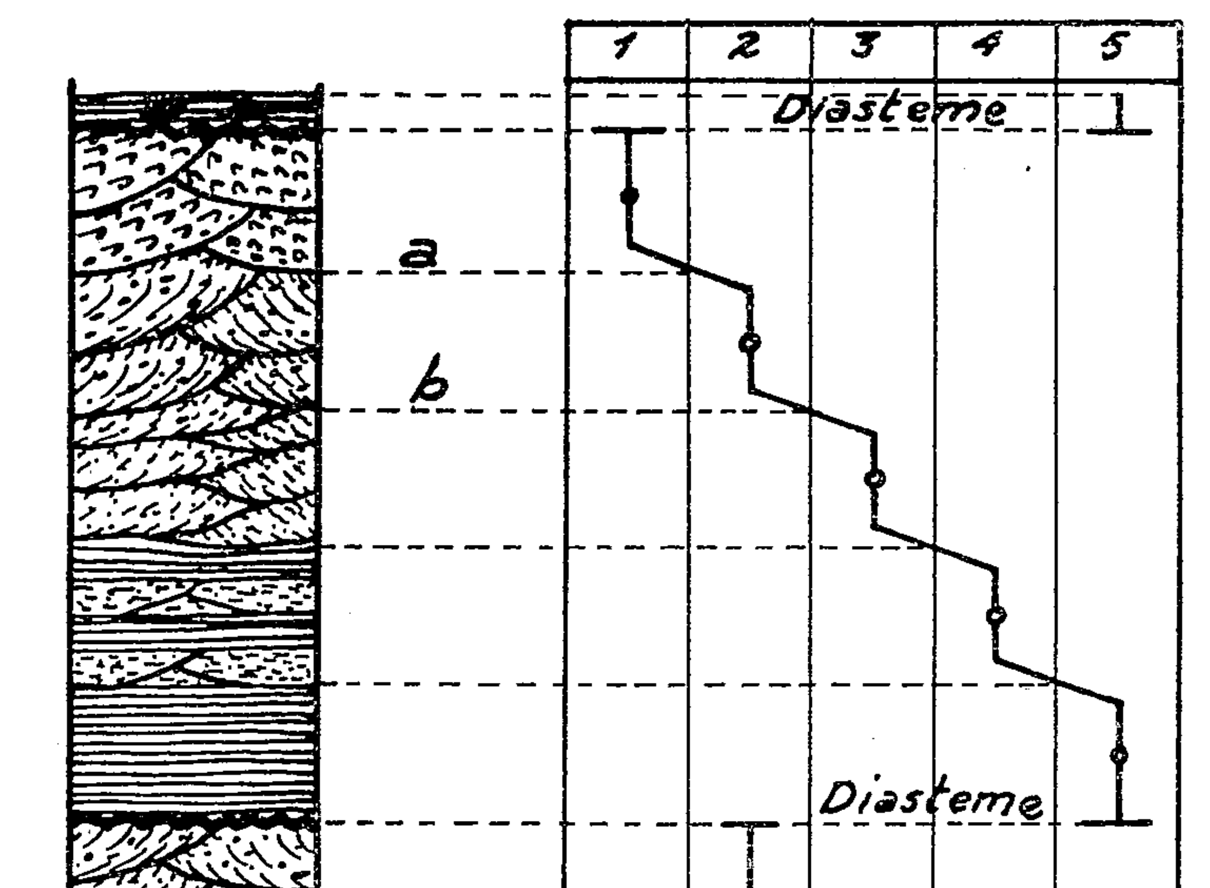
2. Les arénites ferrifères, calcaires, éventuellement quartzeuses.

3. Les arénites fines, essentiellement calcaires, éventuellement quartzeuses.

4. Les micro-grès siliceux ou calcaires.

5. Les shales argileux ou argilo-siliceux.

Il ressort de l'examen de ces divers types pétrographiques, que dans l'ensemble de la formation, les distributions des différents éléments détritiques présentent des coefficients de dispersion propres : ainsi le champ granulométrique des détritiques calcaires est très étendu : 80 μ à quelques



Séquence type de l'Aalénien de Lorraine.

centimètres, tandis que le champ des détritiques quartzeux s'avère beaucoup plus restreint : 30 à 800 μ. Celui des oolithes ferrifères s'étend entre 60 à 500 μ.

Sur ces bases, tant dans le bassin ferrifère lorrain que luxembourgeois, une seule et même séquence lithologique apparaît à l'échelle macroscopique :

Cette séquence où la dimension moyenne des détritiques croît de la base vers le sommet est une séquence négative. Des variations latérales introduisent une certaine diversité dans son aspect lithologique : certains termes peuvent être très réduits ou disparaître : parallèlement, des variations de puissance notables interviennent (de quelques décimètres à plusieurs dizaines de mètres). L'Aalénien comporte au total une quinzaine de séquences sur une même verticale : la série sédimentaire apparaît ainsi rythmique et montre une dérive, sensible de la base plus marneuse au sommet plus calcaire, qu'on peut considérer comme négative sur le plan granulométrique et comme positive sur le plan chimique (échelle

mégascopique). Sur ces données, il semble bien que les différenciations sédimentaires mécaniques et chimiques soient relativement indépendantes (6).

Les conclusions pratiques et théoriques qu'on peut tirer de l'établissement de cette séquence sont nombreuses : définition de la couche au sens des mineurs (intervalle *a-b*, *figure*), estimation des réserves en minerais riches (coupure à 30 % Fe) et pauvres (coupure à 20 % Fe), restitution précise de l'environnement sédimentaire. L'étude systématique de ces problèmes repose sur la reconnaissance préliminaire de la séquence type : elle est en cours (Bubenicek).

(1) A. LOMBARD, *Géologie sédimentaire*, 1956, Masson, Paris, 1 volume, 722 pages.

(2) J. BICHELONNE et P. ANGOT, *Le bassin ferrifère lorrain*, 1939, Berger-Levrault, Nancy-Strasbourg.

(3) M. LUCIUS, *Die luxemburger Minette formation und die jüngerm Eisenerzbildungen unsers landes*, 1945, Serv. carte géol. lux., Band, 347 pages.

(4) L. BUBENICEK, *Comptes-rendus*, 249, 1959, p. 1371.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(5) A. BERNARD, *Contribution à l'étude de la province métallifère sous-cévenole*, 1958, (*Thèse*, Nancy).

(6) L. V. POUSTOVALOV, *La genèse des roches sédimentaires (aperçu sur l'état actuel du problème)*, 1952 *XIX*e *Congr. géol. intern.* Alger, fasc. XIII, p. 171-192.

(*École Nationale Supérieure de Géologie appliquée de Nancy.*)

GÉODYNAMIQUE EXTERNE. — *Réseaux de fentes en coin périglaciaires d'âge würmien visibles sur photographie aérienne dans l'Orléanais.* Note (*) de M. **Pierre Horemans**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La surface des alluvions anciennes de la Loire montre des réseaux de fentes en coin quaternaires analogues aux réseaux actuels subpolaires. Leur tracé, de teinte sombre sur photo aérienne, apparaît grâce à l'humidité relative du remplissage des fentes. Ouvertes par le gel, elles semblent avoir été colmatées par un sable éolien, pendant un stade froid et aride de la glaciation würmienne.

Dans les régions arctiques et antarctiques où règnent actuellement des conditions périglaciaires, on a maintes fois décrit des *réseaux de fentes en coin* visibles à la surface du sol (1), (2), (3).

Par ailleurs, à l'occasion de tranchées ouvertes dans des formations quaternaires sableuses ou graveleuses, on a fréquemment observé de telles fentes fossiles; un inventaire pour la France en a notamment été donné par Tricart (4). Leur configuration en coupe et la nature de leur remplissage ont fait l'objet de plusieurs études (5), (6), (7).

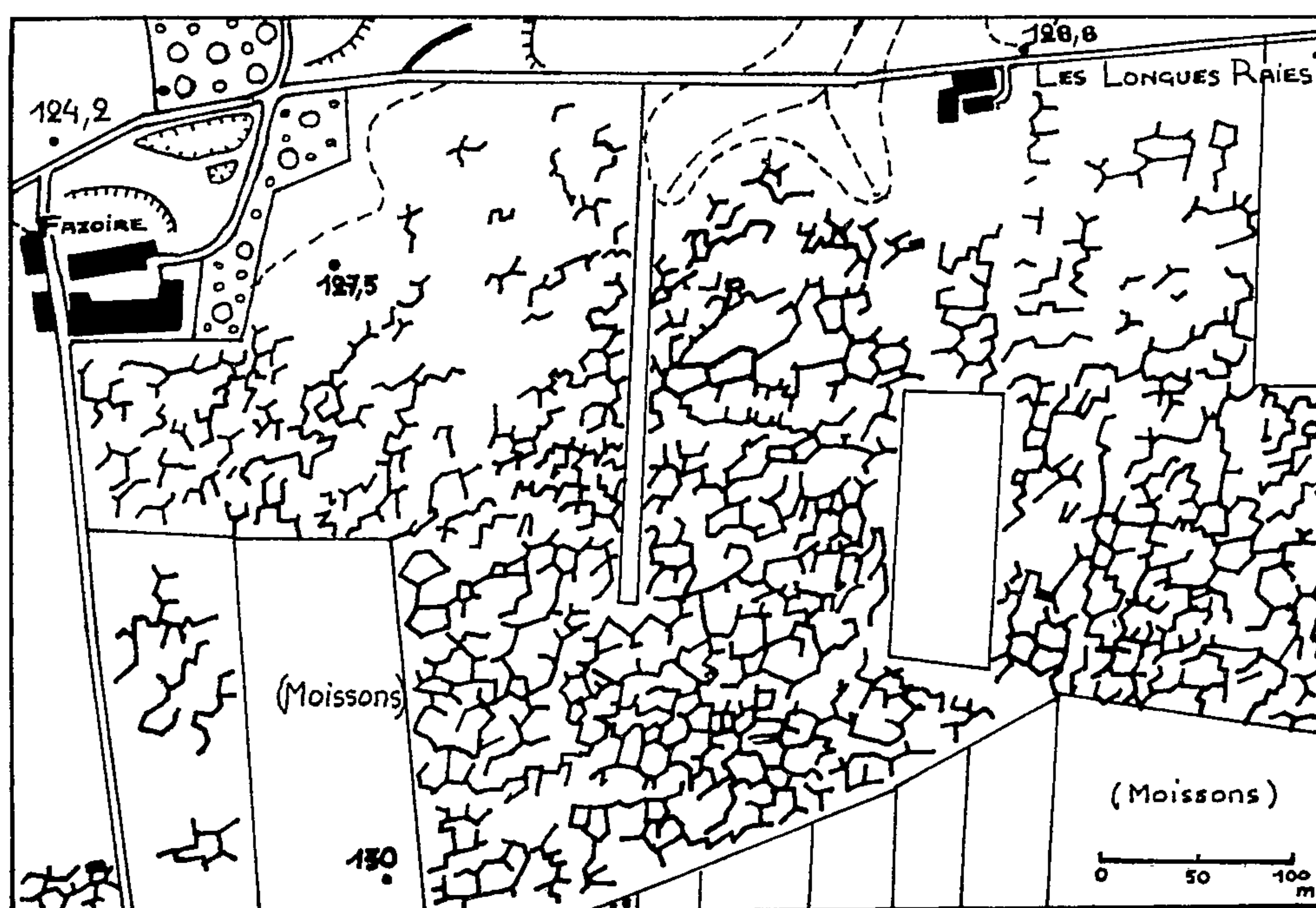
Mais à notre connaissance, on n'a encore jamais signalé en France jusqu'à ce jour l'existence de réseaux de fentes fossiles visibles en plan. En Europe même, le phénomène n'a été décrit qu'une seule fois par Dimbleby dans le Yorkshire (8); cet auteur a signalé l'existence d'un réseau de fentes quaternaires visible en plan, soit sur la photo aérienne, soit au sol même, grâce à une végétation spéciale qui en souligne les traits.

Or, à l'occasion d'études pédologiques dans la région orléanaise, nous avons pu constater la présence de plusieurs réseaux de fentes en coin, tant sur les terrasses alluviales du *Bas-Niveau* de la Loire, que sur les formations détritiques plus anciennes et principalement les *cailloutis préligériens* (9). On y remarque des réseaux localisés, mais parfaitement discernables sur photo aérienne (*fig.*) à Sully-sur-Loire, Vienne-en-Val et Saint-Cyr-en-Val.

Ces réseaux existent sur les alluvions du *Bas-Niveau* dans la partie superficielle desquelles se rencontrent des industries moustériennes anciennes, mais sont absents sur les alluvions du *Très-Bas-Niveau* qui contiennent en profondeur des silex moustériens remaniés mais portent des industries magdaléniennes de surface (10). Il semble donc possible de leur attribuer un âge contemporain de la *Glaciation Würm.*

En plan, les fentes principales au tracé sombre atteignent 1 m de largeur; elles délimitent des polygones irréguliers, larges de 10 à 30 m, de teinte claire, recloisonnés, de façon souvent partielle, par des fentes plus minces. Une même fente rectiligne limite fréquemment plusieurs polygones dont certains angles sont droits.

La *végétation herbacée* ne présente pas de différenciation qualitative le long du réseau, elle est simplement plus vigoureuse; au niveau des fentes, le sol possède des particularités granulométriques spéciales plutôt que chimiques. C'est surtout la *texture* du matériel de remplissage, plus fine que celle du sédiment encaissant, qui détermine une rétention d'eau plus forte au niveau du réseau. Après une période pluvieuse, celui-ci est mis en évidence par l'*humidité* des fentes, alors que le sol très perméable des cellules est déjà ressuyé. En période sèche, le réseau lui-même n'apparaît plus; le moment propice à la photographie doit être limité à une courte période suivant une pluie.



Réseau de fentes en coin würmiennes sur les graviers miocènes, à l'Ouest de Vienne-en-Val (Loiret). Coordonnées Lambert : $x = 311$; $y = 583$ (proj. II, z. centrale). Les fentes sont le mieux révélées sur les prés secs; les moissons en place les voilent complètement.

En coupe, les fentes rappellent le plus souvent le type « Frostspalten » de Poser [10] ou les « fentes à remplissage » de Macar [11], plutôt que les « Lehmkeile » et les fentes « trapues » décrites dans la région bordelaise [5] et le Yorkshire [8].

Elles sont légèrement ondulées et inclinées jusqu'à 20° de la verticale. Leur longueur est généralement supérieure à 2 m et dépasse souvent 3 ou 4 m. L'épaisseur réelle est voisine de 10 cm, sauf dans la partie supérieure qui s'évase de façon à atteindre de 50 à 100 cm à la surface du sol.

Les fentes recoupent un *profil polygène* [12] : le substratum alluvial stratifié (sable à grains anguleux, graviers et galets, lits ferrugineux) est recouvert d'un sable éolien meuble, épais de 40 à 75 cm, comprenant

environ 60 % de grains de quartz ronds-mats. Le remplissage des fentes, postérieur au dépôt de la couche éolisée, possède une texture plus fine et un taux de quartz éolisé plus élevé que cette dernière, soit environ 80 %.

Texture des alluvions et du remplissage d'une fente en coin.
(Sully, La Plaudière.)

	Alluvions.	Fente.
Cailloux et graviers (plus de 2 mm)	24,8	4,2
Sables grossiers (de 0,2 à 2 mm)	81,3	61,7
Sables fins (de 0,02 à 0,2 mm)	8,0	21,5
Poudres (de 0,002 à 0,02 mm)	2,5	10,5
Colloïdes minéraux (moins de 0,002 mm)	7,8	7,9

Les fentes en coin de l'Orléanais pourraient se rapporter au type actuel des « coins de sable » (*sand-wedges*), sans remplissage de neige ou de glace libre, décrits dans l'Antarctique ([2]). Ceux-ci fonctionnent comme trappes vis-à-vis du sable balayé par le vent, sous un climat non seulement très froid (température moyenne annuelle de — 17° C), mais encore très aride (précipitations moyennes annuelles de 50 à 100 mm).

Le mécanisme générateur de ces fentes antarctiques, récemment découvertes, avait été pressenti pour expliquer la genèse des fentes quaternaires bordelaises ([5]).

Les réseaux de l'Orléanais constituent un *indice paléoclimatique* précieux, relatif à un stade particulièrement rigoureux de la glaciation würmienne.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) E. Leffingwell, *The Canning River region; Northern Alaska, The Geol. Surv. Prof. Paper*, n° 109, 1919.

(2) T. L. Pewe, *Sand-wedges polygons in the Mac-Murdo Sound region, Antarctica, Amer. J. Sc.*, octobre 1959.

(3) S. M. Taber, *Bull. Soc. Geol. America*, 54, 1943, p. 1433-1548.

(4) J. Tricart, *Carte des phénomènes périglaciaires quaternaires en France, Mém. Carte Géol. dét. France*, 1956.

(5) A. Bastin et A. Cailleux, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, n° 13, 1941, p. 281-283.

(6) A. Cailleux, *Bull. Carte Géol. Fr.*, t. 47, n° 225, 1948, p. 1-7.

(7) A. Cailleux et G. Taylor, *Cryopédologie. Étude des sols gelés, Act. Sc. et Ind.* n° 1203, Hermann, Paris, 1954.

(8) G. Dimbleby, *J. Soil Sc.*, 3, 1952, p. 1-19.

(9) G. Denizot, *Carte géologique au 1/80 000e*, Orléans, f. 95, 2e éd., 1936.

(10) H. Poser, *Erdkunde*, 2, Bonn, 1948, p. 53-68.

(11) P. Macar et W. Van Leekwyck, *Ann. Soc. géol. Belg.*, 81, 1958, p. 359-407.

(12) L. Glangeaud, *Classification des sols et hiérarchie des phénomènes en Pédologie, VIe Congrès Intern. Sc. Sol.*, vol. A, Paris, 1956.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la morphologie et l'interprétation phylétique de* Parapithecus fraasi *Schlosser*. Note (*) de M. **Joseph Kälin**, présentée par M. Jean Piveteau.

Dans la discussion sur la phylogenèse des primates fossiles, la mâchoire de *Parapithecus fraasi* (trouvée par Schlosser dans les couches du Fayum de l'Oligocène inférieur de l'Égypte) joue un rôle tout spécial. Pour la plupart des auteurs, Parapithèque est le représentant d'un groupe ancestral soit de tous les Catarrhiniens supérieurs (*Hominoidea* de Simpson), soit des Pongidés (« Anthropomorphes »).

La différence des opinions concernant le document de Parapithèque trouve en partie son explication dans les divergences morphologiques entre les molaires et la partie anté-molaire de la dentition. Cependant les contradictions entre les auteurs sur l'objet de notre étude sont, dans une large mesure, provoquées par le fait que les descriptions de *Parapithecus* qu'on possédait jusqu'à ce jour ne suffisent pas aux exigences d'une morphologie comparée de la dentition. Le directeur M. Schuetz et le conservateur de la Section de Paléontologie du Muséum d'Histoire naturelle de Stuttgart, M. Adam, m'ont permis l'examen à fond de Parapithèque ainsi que des autres primates se trouvant dans leur précieuse collection du Fayum.

Notre étude a permis de constater toute une série de faits d'ordre nouveau et, par conséquent, une meilleure perspective sur les possibilités d'une interprétation phylétique de Parapithèque.

La comparaison avec les groupes des primates connus jusqu'à ce jour nous permet de distinguer chez Parapithèque trois catégories de caractères. Une première catégorie concerne les traits qui, à condition qu'il s'agisse vraiment d'un primate, doivent être regardés comme typophéniques [1]. Ceci vaut surtout pour l'existence d'une symphyse ouverte, la divergence considérable entre la mâchoire droite et gauche, la hauteur modeste du *ramus mandibulæ* et l'inclinaison remarquable de son axe principal ainsi que l'identité de longueur pour la première et la deuxième prémolaire (Pm_3 — Pm_4). De même la petite hauteur du corps de la mandibule, par comparaison avec sa longueur totale, et les dimensions modestes de la mâchoire correspondent parfaitement à ce qu'on attend d'un primate primitif.

A ces caractères primitifs s'ajoutent des traits d'une deuxième catégorie. Ceci vaut surtout pour l'état beaucoup plus évolué dans la structure des molaires. Celles-ci comprennent cinq tubercules (auxquels s'ajoute, sur la troisième molaire, un *tuberculum sextum*). La crête antérieure du trigonide a disparu et, sauf à la troisième molaire, le talonide a gagné la largeur du trigonide. Les tubercules correspondent dans leur disposition générale à celle que nous observons chez *Propliopithecus hæckeli*. Cependant

en considérant les détails du gabarit des molaires il est difficile de croire à l'existence d'une lignée orthogénétique reliant Parapithèque au Propliopithèque.

L'interprétation de *Parapithecus* comme une sorte de type ancestral des Catarrhiniens supérieurs est basée sur des considérations trop superficielles. Ceci résulte de l'étude des caractères de la troisième catégorie. Elle comprend des spécialisations uniques dans la dentition anté-molaire. La série complète des dents comprend huit éléments, dont les trois premiers ont été interprétés d'une façon différente. Schlosser a essayé de déduire la dentition de Parapithèque du type réalisé chez *Tarsius spectrum.* C'est pourquoi Schlosser voit, dans le deuxième élément, la canine et, dans le troisième, la première prémolaire. Selon cet auteur la formule de la dentition serait 1.1.3.3. Mais notre étude de Parapithèque mène à la conclusion qu'aucun caractère ne nous oblige à croire à une connexion plus étroite avec tel ou tel groupe des Prosimiens. Si Schlosser souligne la ressemblance étroite des canines et des incisives chez *Tarsius* et Parapithèque, en réalité nous constatons ici une différence fondamentale : notre étude a confirmé l'interprétation de Werth, de Stehlin et d'autres, selon laquelle la formule de la dentition est la suivante : 2.1.2.3. La radiographie a rendu visible la racine de la troisième dent, qui ne contient qu'un seul canal.

Dans cette troisième catégorie de caractères, les prémolaires sont d'une importance primordiale. Pm_3 et Pm_4 se ressemblent à tel point, qu'on pourrait presque parler d'une identité. Ceci vaut et pour la forme et pour les dimensions absolues de ces dents. Mais elles montrent une morphologie tout à fait spéciale. Du côté disto-lingual d'un tubercule principal très fort et conique se trouve un petit tubercule intercalé dans le bourrelet marginal intérieur. Du côté externe se trouve un tubercule disto-labial sous la forme d'un talonide montant en arrière (« Talonidhöcker »). Cette morphologie spéciale des prémolaires a été négligée par les auteurs jusqu'à ce jour. Toutefois Werth semble avoir constaté certains de ces détails, au moins quant à la Pm_4.

La partie anté-molaire de la dentition ne permettrait même pas de grouper Parapithèque provisoirement parmi les primates. Cependant les ressemblances entre les molaires de *Parapithecus* et celles de *Propliopithecus* semblent indiquer un certain parallélisme évolutif partiel (des « trends » parallèles quant à l'évolution des molaires).

Nous voyons en *Parapithecus* le représentant d'un groupe spécial, caractérisé par une combinaison de traits primitifs des primates, de caractères plus évolués (correspondants à un niveau évolutif des molaires relativement avancé) et de spécialisations tout à fait uniques dans la région anté-molaire.

Notre analyse comparative permet les conclusions suivantes :

1. L'interprétation de Schlosser, selon laquelle la dentition de Parapi-

thèque serait évoluée à partir d'un type initial réalisé aujourd'hui chez les *Tarsiidæ* (*Tarsius*), n'est pas soutenable.

2. La spécialisation des dents anté-molaires, et surtout celle des deux prémolaires (Pm_3 et Pm_4), manifeste une spécialisation qui ne permet pas de considérer *Parapithecus* comme une forme ancestrale de *Propliopithecus*.

3. Les molaires de Parapithèque présentent une morphologie relativement évoluée, ayant probablement franchi le niveau structural des molaires des Catarrhiniens les plus primitifs. Il s'agit d'un parallélisme évolutif partiel, qui n'empêche pas que d'autres caractères manifestent une divergence radicale dans la phylogenèse de Parapithèque d'une part, et celle des *Pongoidea*, d'autre part.

4. La forme de la mandibule présente des caractères très primitifs réalisés dans une large mesure chez les Prosimiens. Cependant aucun de ces caractères ne possède une valeur phylétique, qui permettrait de conclure à des relations génétiques spéciales avec un groupe déterminé de primates inférieurs.

5. Si l'on se rend compte du parallélisme dans les molaires de Parapithèque et de Propliopithèque, l'hypothèse nous semble justifier que Parapithèque représente une famille de primates, évoluée du même « champ transitoire » [2] des processus évolutifs, par lequel les Pongidés, les Hominidés et les Cercopithécidés ont franchi le niveau structural des Prosimiens.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) Par cette expression je désigne les caractères de n'importe quel groupe qui sont déjà réalisés dans son type phylétique initial.

(2) « Morphogenetisches Übergangsfeld ».

(*Université de Fribourg*, Suisse.)

MYCOLOGIE. — *Deux localisations curieuses du* Phialophora atra *v. Beyma.* Note (*) de Mme **Jacqueline Nicot**, présentée par M. Roger Heim.

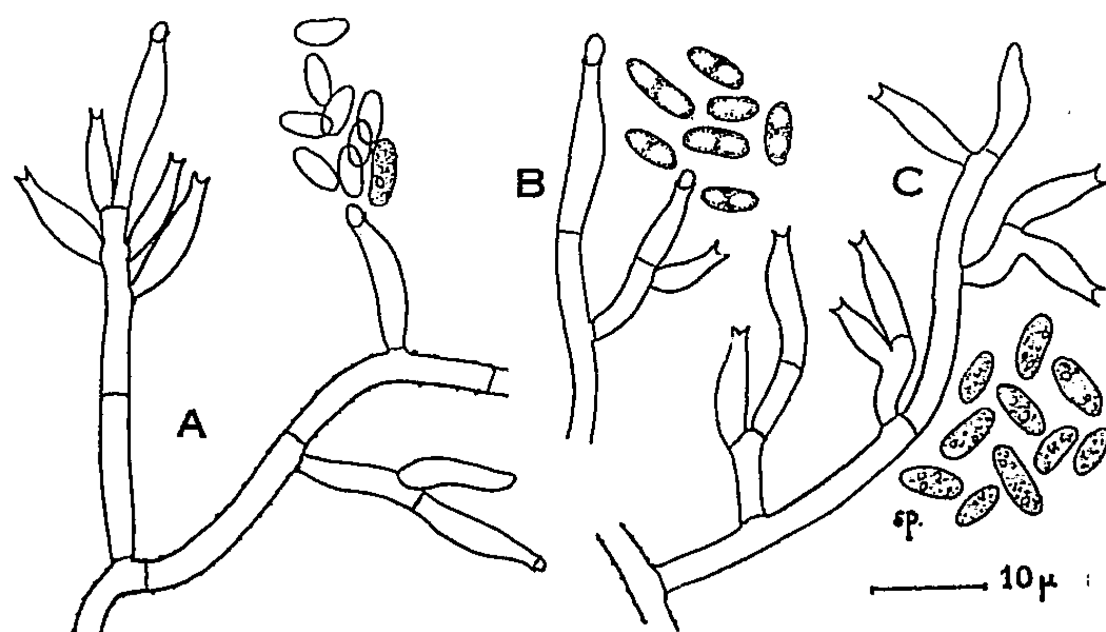
A plusieurs reprises, le Laboratoire de Physique atomique du Collège de France nous a adressé des échantillons de solutions de sucres dans l'eau lourde, contaminées par des moisissures. Des légers flocons clairs ou brunâtres qui flottaient dans ces liquides nous avons isolé divers Micromycètes appartenant à des genres banaux de l'atmosphère, les *Penicillium* étant le plus largement représentés. Parmi les espèces dématiées, peu fréquentes, nous avons retenu un *Phialophora* à spores de taille très irrégulière, prélevé en novembre 1954 dans un flacon d'eau lourde contenant du galactose.

En décembre 1959, M. le Professeur Ozenda nous communiquait une culture du même microorganisme, isolé au Centre d'Études nucléaires de Grenoble, sur la paroi interne de la pile piscine « Mélusine ». De petites touffes de filaments bruns végètent en effet dans le logement du batardeau prévu pour isoler le cœur de la pile du compartiment voisin; de temps à autre, ces flocons peu adhérents sont entraînés dans le circuit de refroidissement et viennent s'accoler au cœur de la pile.

Le revêtement interne des parois de béton de la piscine est constitué par des dalles de céramique; l'étanchéité des joints est assurée par une résine éthoxyline (araldite) chargée de poudre d'ardoise, qui adhère fortement à la céramique; le liquide refroidisseur est une eau permutée légèrement acide (pH 5,6-6). Dans les rainures étroites où prennent naissance les feutrages mycéliens, l'intensité du rayonnement est moins forte qu'au voisinage du cœur de la pile; cependant certaines touffes de champignons subissent un rayonnement d'environ 500 rœntgens/h [1]. Ces conditions ne sont pas, *a priori*, favorables au développement des micro organismes. Il semble pourtant que les quelques poussières et matières organiques introduites dans la piscine par sa surface à l'air libre, et qui s'accumulent dans les emplacements relativement abrités, fournissent un substrat suffisant aux moisissures banales de l'atmosphère. Dans un cas analogue (« infection » bactérienne d'un réacteur), on a émis l'hypothèse d'une utilisation, par les bactéries, de la fraction dissoute des résines échangeuses d'ions qui servent à épurer l'eau [2]; il n'est pas excluque des moisissures puissent également y trouver un aliment.

Les échantillons prélevés sur le revêtement de la pile et transportés dans des flacons d'eau permutée stérile se présentent comme des touffes lâches, cotonneuses, de couleur gris foncé ou brun noir. A l'examen microscopique, elles apparaissent constituées par des filaments bruns; septés, le plus souvent minces (2,5-3 μ de diamètre), à paroi lisse ou finement

aspérulée, ou un peu plus clairs et plus larges (jusqu'à 3,5 μ de diamètre) et fréquemment associés en cordons; en outre on reconnaît quelques spores brunies, plus ou moins altérées, d'un *Fusarium*, et des bactéries. Si l'on observe ces mêmes échantillons plusieurs jours après le prélèvement, on constate que les filaments les plus minces portent latéralement ou dans le prolongement de leur section des phialides subhyalines ou brun clair, produisant des spores unicellulaires, et caractéristiques du genre *Phialophora*. Ensuite, progressivement, l'échantillon s'altère : les touffes brunes sont voilées par le développement de filaments clairs et de bactéries. Dans ces conditions, l'isolement du champignon dématié est peu aisé; dans tous les ensemencements, les colonies brunes de *Phialophora* sont plus ou moins



Phialophora atra : A, souche D_2O; B, souche type; C, souche « Mélusine »; sp, spores (G × 1200 environ).

masquées par le développement des bactéries et par un *Fusarium* qui apparaît de façon constante : *F. javanicum* Koorders; en outre, le *Rhizopus nigricans* dominait dans l'un des échantillons, tandis qu'un *Penicillium* se manifestait sporadiquement. Il est probable que les spores d'un certain nombre de moisissures de l'atmosphère, en particulier celles du *Fusarium javanicum*, demeurent viables dans l'eau de la pile; seul le *Phialophora* est susceptible de s'y développer de manière sensible, alors que sur les milieux de culture usuels les organismes à croissance plus vigoureuse reprennent l'avantage.

Les observations suivantes concernent la souche de *Phialophora* isolée à la Faculté des Sciences de Grenoble et qui nous a été transmise par M. Ozenda (souche « Mélusine »). La souche D_2O, provenant de la solution de galactose dans l'eau lourde, présente les mêmes caractères culturaux et morphologiques.

Sur tous les substrats gélosés employés au Laboratoire, en particulier le milieu à 2 % d'extrait de malt et le milieu de Czapek, la croissance du champignon est d'abord intramatricale : des filaments rayonnants brun noir s'étendent rapidement jusqu'au bord de la boîte de Petri; puis se forme un feutrage aérien généralement limité, gris fumée, ras et serré sur milieu

de Czapek, plus lâche et d'un brun noir sur milieu au malt. A l'examen microscopique, on retrouve les éléments observés dans les échantillons prélevés *in situ* : des filaments stériles brun clair, de 3,5 μ de diamètre, fréquemment anastomosés et associés en cordons; en surface, des filaments plus minces (2,5-3 μ de diamètre), souvent aspérulés, portant des phialides brunâtres de 10-12 μ de long sur 3,5 μ dans leur plus grande largeur, à collerette bien dessinée, irrégulièrement réparties, simples ou ramifiées, isolées ou en bouquets (*fig.*); elles donnent naissance, par un mode endogène, à des phialospores subhyalines, ovoïdes, de taille irrégulière : 3,8-7,2 × 2-3,3 μ (moyenne sur 20 spores 5,3 × 2,4 μ), à contenu finement granuleux, qui restent agglomérées en tête muqueuse à l'extrémité de la phialide.

Ces caractères microscopiques sont ceux du *Phialophora atra* v. Beyma ([2]), espèce isolée d'un Axolotl à Amsterdam, et considérée comme pathogène pour ce batracien. Toutefois les spores de *P. atra* sont régulièrement biguttulées; en outre, v. Beyma décrit les cultures de son espèce comme glabres et membraneuses, et insiste sur ce caractère dans sa révision des genres *Phialophora* et *Margarinomyces* ([3]). Le Centraalbureau voor Schimmelcultures de Baarn nous a communiqué une souche de *P. a.* provenant de l'isolement original de v. Beyma, et nous avons pu constater que les caractères culturaux et microscopiques des trois souches « Mélusine », D_2O et *P. atra* sont, en fait, identiques. Le caractère pathogène de *P. atra*, qui n'a d'ailleurs pas été confirmé, ne nous semble pas justifier une coupure spécifique.

Dans la pile-piscine, comme dans l'eau lourde, *P. atra* végète à l'état de filaments stériles. Nous avons tenté de cultiver la souche D_2O sur milieu gélosé à l'extrait de malt en solution dans l'eau lourde. Nous avons observé un net retard à la croissance et à la pigmentation du champignon, ainsi qu'une condensation de l'appareil conidien et une réduction de la taille des spores; toutefois il ne nous a pas été permis de renouveler cette expérience onéreuse. De l'ensemble de nos observations, il semble résulter que les modifications imposées au champignon par les conditions particulières du milieu ne sont que provisoires; transporté sur un milieu de culture usuel, il reproduit les caractères du *Phialophora atra* v. Beyma.

(*) Séance du 9 mai 1960.

([1]) M. le Professeur Ozenda, ainsi que M. R. Gilet biologiste au C.E.N.G., nous ont fourni la documentation relative à « Mélusine », et transmis les échantillons de moisissures prélevés dans la pile.

([2]) E. C. FOWLER, L. W. CHRISTENSON, E. T. JURNEY et W. D. SCHAFER, *Nucleonics*, 18, 1960, p. 102-105.

([3]) F. H. VAN BEYMA THOE KINGMA, *Antonie van Leeuwenhoek*, 8, 1942, p. 113-114.

([4]) *Ibid.*, 9, 1943, p. 52-76.

(*Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

MYCOLOGIE. — *Une nouvelle espèce de champignon parasite du genre* Antennopsis *Heim sur les Termites de Madagascar.* Note de (*) M. **Harro Buchli**, présentée par M. Roger Heim.

Après la découverte du champignon ectoparasite *Antennopsis gallica* Heim et Buchli, sur le *Reticulitermes lucifugus santonensis*, en 1949 (1), (2), (3) nous venons d'observer une nouvelle espèce, *Antennopsis Grassei*, qui vit en ectoparasite sur trois sortes de Termites provenant de Madagascar.

L'*Antennopsis gallica* était jusqu'ici la seule espèce du nouveau genre *Antennopsis* Heim (4) qui appartient au nouvel ordre des *Gloeohaustoriales* Heim (5), et il n'avait été trouvé que sur les Termites lucifuges de la Rochelle (Charente-Maritime) en France. En février 1960, nous avons cependant reçu par M. Jvan Hrdý (Prague) un pseudergate de *Calotermes flavicollis*, provenant d'une colonie collectée à Dubrovnik (Yougoslavie), également porteur d'*Antennopsis gallica.* Cet ectoparasite semble donc être répandu en Europe et y parasiter les deux espèces de Termites propres à ce continent.

Également en février 1960, nous avons reçu une caisse de bois mort réuni à Madagascar par M. Renaud Paulian. Ce bois mort pourrissant avait été recueilli à la Mandraka, à 60 km à l'Est de Tananarive, et immédiatement envoyé par avion au Laboratoire Arago à Banyuls. Il contenait plusieurs colonies de Termites de la famille des *Calotermitidæ*, parvenues vivantes et en bon état. Nous avons trouvé dans ce colis trois espèces, le *Neotermes amplus* Sjöst., le *Neotermes Desneuxi* Sjöst. et le *Glyptotermes longiceps* Paulian.

Toutes les colonies de ces trois espèces de Termites se montraient parasitées par un champignon appartenant au genre *Antennopsis*, montrant cependant des différences par certains caractères avec l'espèce *gallica* et méritant d'être désigné comme nouvelle espèce que nous nommerons, en hommage à notre Maître, M. le Professeur Pierre-P. Grassé, *Antennopsis Grassei.* Les réceptacles de cette espèce nouvelle se composent des mêmes parties qu'*Antennopsis gallica*, c'est-à-dire d'une « capsule haustoriale » (R. Heim) par laquelle le champignon s'attache sur les plaques chitineuses du Termite et de deux conidiophores qui portent des têtes conidiennes. L'examen anatomique et les coupes histologiques ne révèlent ni la présence d'hyphes dans le corps du Termite ni des altérations d'organes. Les capsules haustoriales sont pigmentées en brun et comportent normalement, comme chez *Antennopsis gallica*, quatre cellules.

Les deux cellules centrales donnent généralement origine à deux conidiophores. Mais chez l'*Antennopsis Grassei*, nous avons trouvé un bon nombre d'anomalies par rapport à l'espèce *gallica* : 1°, nous trouvons des capsules haustoriales qui sont constituées de trois cellules seulement; 2° nous notons assez souvent que trois cellules de la capsule haustoriale

donnent naissance à trois conidiophores; 3° il y a des cas où les deux cellules apicales ont produit les conidiophores tandis que les deux cellules centrales en restent dépourvues.

Les conidiophores sont semblables à ceux d'*Antennopsis gallica*, mais les têtes conidiennes sont bien différentes. Elles ne sont jamais pigmentées et les parois sont moins épaisses. Les cellules sont généralement aussi hautes que larges, tandis que chez l'*Antennopsis gallica* elles sont aplaties et larges, donnant ainsi une tête conidienne plus ramassée.

Comme l'autre espèce, l'*Antennopsis Grassei* pousse sur tout le corps et les extrémités des Termites, mais avant tout sur les plaques de chitine, rarement sur les membranes souples, entre les sclérites.

L'*Antennopsis Grassei* se trouve aussi sur les œufs et les jeunes larves des trois espèces de Termites et toutes les castes sont attaquées. Nos observations n'ont jusqu'ici montré aucun effet nocif de la part de l'*Antennopsis Grassei* sur les Termites, et les têtes conidiennes ne semblent pas produire cette glu incolore qui rend l'*Antennopsis gallica*, uniquement pour des raisons physiques, nocive dans les petites colonies de *Reticulitermes* et de *Calotermes*.

Dans le bois contenant ces Termites de Madagascar nous avons également trouvé deux espèces de Fourmis, trois sortes de Coléoptères et leurs larves, une Blatte, des Collemboles, des Staphylinides, des jeunes et adultes de Diplopodes et Chilipodes, et des Acariens. Aucun de ces nombreux animaux, ni jeune, ni adulte, n'est parasité, bien qu'ils cohabitent tous dans le même bois, et quoiqu'il soit possible de contaminer des colonies de Termites sains en leur apportant du bois provenant d'une colonie parasitée.

Le genre *Antennopsis* semble donc spécifique des Termites. Les essais de contamination faits avec le *Reticulitermes lucifugus* et le *Calotermes flavicollis* d'Europe n'ont pas encore donné, après trois semaines, de résultats. Mais il nous semble vraisemblable, soit par le bois de colonies infestées, soit par contact direct des Termites, de contaminer les espèces européennes de tels insectes avec le champignon parasite de Madagascar et, inversement, les espèces malgaches avec le parasite européen. Des essais de croisement des deux parasites seront entrepris sous peu.

Il est très étonnant que le genre *Antennopsis* se trouve à des endroits aussi éloignés que l'Europe et Madagascar et qu'il n'ait été jusqu'ici trouvé presque nulle part ailleurs. Les spécialistes qui ont étudié les Termites africains sont assez nombreux, mais aucun ne semble avoir observé des représentants du genre *Antennopsis* sur les Termites d'Afrique. Et cependant il faut essayer d'expliquer pourquoi un parasite aussi spécialisé et apparemment rare se trouve en des endroits aussi dispersés. Il est possible qu'il existe un pont et qu'*Antennopsis* se trouve aussi en Afrique sans avoir été remarqué. La seule autre possibilité paraît être qu'une partie inconnue du cycle de développement du champignon se fait dans le bois

et que le genre *Antennopsis* soit répandu par l'homme en transportant le bois. Si du bois de Madagascar est transporté et débarqué en des ports comme Dubrovnik et La Rochelle, les Termites européens attaquant ce bois ont depuis longtemps pu être contaminés, mais une contamination inverse, de l'Europe à Madagascar, reste aussi possible. Car quoiqu'on puisse artificiellement effectuer une contamination directe de Termite à Termite, une pareille voie nous semble irréalisable dans la nature. Les différents peuples de Termites n'entrent pas en contact et s'ils habitent ou fréquentent le même bois, l'espèce la plus faible est généralement supprimée. L'expansion de ces insectes, soit par essaimage, soit par bouturage, est très faible, voire nulle. Ce ne sont pas alors les Termites porteurs d'*Antennopsis* qui le transportent en de nouveaux lieux. Ce parasite, qui semble dépendre des Termites et peut-être aussi du bois habité par ceux-ci, ne peut alors comme ces insectes eux-mêmes couvrir de grandes aires de répartition; celles-ci devraient être géographiquement restreintes, et on ne l'a d'ailleurs jusqu'ici signalé ni des deux Amériques, ni de l'Afrique, ni de l'Asie. S'il n'a pas évolué, indépendamment de l'Europe et de Madagascar, il a, selon toute vraisemblance, été transporté avec du bois, préalablement attaqué par des Termites infestés, de l'une des aires de répartition à l'autre, où s'est formée alors une nouvelle espèce.

(*) Séance du 9 mai 1960.
(1) R. Heim et H. Buchli, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 277.
(2) H. Buchli, *Trans. IXe congr. Ent.*, 1, 1952, p. 519-524.
(3) H. Buchli, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1320.
(4) R. Heim, *Bull. Soc. Mycol. Fr.*, 67, fasc. 4, 1951 p. 336-364.
(5) R. Heim, *VIe Congr. int. de Patol. comp. Madrid*, 1, 1952 p. 15-21.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.*)

MYCOLOGIE. — *Sur la composition en acides nucléiques de la phase mycélienne de* Sporotrichum schenckii. Note de (*) M. **François Mariat**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La phase mycélienne de *Sporotrichum schenckii* est caractérisée par une teneur élevée en acide ribonucléique, en particulier dans les premiers jours de la croissance. Les rapports ARN/ADN varient de 17,3 à 6,01. Ces rapports s'opposent à ceux de la phase levure du même champignon qui varient de 1,40 à 0,71.

On sait que la forme levure, unicellulaire de *Sporotrichum schenckii* équivaut à la phase parasitaire de ce champignon pathogène dimorphique alors qu'au contraire la forme mycélienne équivaut à la phase saprophytique. Les différences qui caractérisent les deux formes ne sont pas seulement d'ordre morphologique mais également d'ordre physiologique et biochimique. Nous avons précédemment rapporté la teneur en acides nucléiques de la phase levure de ce champignon ([1]). Nous indiquons dans la présente Note les résultats des dosages des acides ribo- et désoxyribonucléique de la phase filamenteuse de *S. schenckii* et nous les comparons à ceux de la phase levure.

Nous utilisons une souche de *Sporotrichum schenckii* d'origine humaine (collection Service de Mycologie n° 29). Il est possible suivant les conditions de culture d'obtenir ce champignon sous forme levure ou filamenteuse ([2]).

Pour obtenir des quantités suffisantes de mycélium, les cultures sont réalisées en fioles de Roux dans le milieu liquide suivant, réparti à raison de 150 ml par fiole : KH_2PO_4, 1,50 g; asparagine, 1,00 g; $MgSO_4$ $7H_2O$, 0,50 g; glucose, 20 g; solution oligodynamique de Berthelot, X gouttes; thiamine, 1.10^{-6} acide nicotinique, 1.10^{-7}; pantothénate de calcium, 1.10^{-7}; pyridoxine, 1.10^{-7}; biotine, 1.10^{-9}.

Les fioles sont ensemencées avec 3 ml d'un inoculum riche (environ 1.10^7 germes/ml). Les fioles de Roux ensemencées sont incubées à 30°. Après divers temps d'incubation, les cultures obtenues sont récoltées sur filtre puis lavées abondamment à l'eau distillée froide. Le gâteau de mycélium est pesé frais puis broyé dans l'alcool à 70 % à l'aide d'un broyeur à billes MSK, sous un jet de neige carbonique qui maintient une température inférieure à 0°. Le broyat est conservé à — 10° dans l'alcool à 70 %. Le volume de suspension est égal ou supérieur à 150 ml pour un poids frais égal ou supérieur à 4 g.

Après un contact d'au moins 48 h, on effectue sur des fractions aliquotes les poids secs ainsi que les dosages de l'azote protéique (NP) et des acides ribonucléique (ARN) et désoxyribonucléique (ADN). Pour le dosage des acides nucléiques, nous avons utilisé les techniques recommandées par Ogur et coll. ([3]), ([4]). Le dosage de ces composés dans la phase levure du

champignon par la technique d'extraction en un temps avec le seul acide perchlorique 0,5 N (dosage des acides nucléiques totaux par spectrophotométrie et de l'ADN par la méthode de Dische) nous avait donné d'excellents résultats. L'emploi de cette même méthode pour la phase filamenteuse donne des résultats assez inconstants. Nous avons donc préféré, après avoir essayé diverses modifications, extraire d'abord les ARN à 37° pendant 24 h par l'acide perchlorique normal (dosage au spectrophotomètre Jobin et Yvon à 265 mμ) puis ensuite les ADN à 70° C dans l'acide perchlorique 0,5 N (dosage au spectrophotomètre à 258 mμ).

Avec l'une ou l'autre méthode d'extraction, les teneurs en acides nucléiques notées à la suite de nombreux dosages sont du même ordre. Nous ne donnons cependant ci-dessous que les résultats obtenus avec la technique d'extraction en deux temps par les acides perchloriques N et 0,5 N. Dans le tableau I on trouvera les différentes teneurs en acides nucléiques rapportées au microgramme d'azote protéique. Pour rendre la comparaison plus aisée, nous rappelons également les nombres obtenus avec la phase levure (tableau II).

TABLEAU I.

Teneur en acides nucléiques de la phase mycélienne de Sporotrichum schenckii.

Temps de culture (jours).	$\frac{ARN}{ADN}$.	$\frac{ANT}{NP}$.	$\frac{ARN}{NP}$.	$\frac{ADN}{NP}$.
3.........	17,3	0,984	0,931	0,053
6.........	9,6	0,546	0,494	0,051
12.........	6,01	0,628	0,538	0,089
19.........	7,47	0,502	0,442	0,059

TABLEAU II.

Teneur en acides nucléiques de la phase levure de Sporotrichum schenckii.

Temps de culture (jours).	$\frac{ARN}{ADN}$.	$\frac{ANT}{NP}$.	$\frac{ARN}{NP}$.	$\frac{ADN}{NP}$.
3...........	1,40	0,54	0,316	0,224
6...........	1,42	0,43	0,254	0,178
12...........	1,01	0,44	0,220	0,220
18...........	0,71	0,38	0,160	0,220

ANT, acides nucléiques totaux; ARN, acide ribonucléique; ADN, acide désoxyribonucléique; NP, azote protéique.

Ces résultats confirment donc ce que nous avions indiqué précédemment. Les rapports ARN/ADN de la phase mycélienne de *S. schenckii* sont beaucoup plus élevés que ceux de la phase levure. La teneur en acide ribonucléique est surtout plus grande dans les premiers jours de la croissance pour tomber ensuite à un niveau où elle se stabilise. Cet aspect de la courbe des rapports ARN/ADN en fonction des temps de culture a été constant au cours des nombreuses expériences que nous avons réalisées

et ceci quelle que soit la méthode d'extraction utilisée. S'il est bon de tenir compte du déphasage existant entre la croissance de la phase mycélienne et celle de la phase levure (le taux de croissance de cette dernière étant beaucoup plus élevé), cela ne peut suffire à expliquer les très grandes différences que l'on note entre les teneurs en acides nucléiques de chacune des phases. Il y a entre elles des différences de constitution biochimique telles que celles que nous rapportons ici, mais d'autres également, qui sont actuellement à l'étude, comme la teneur en polysaccharide. On note également des différences dans le métabolisme respiratoire.

En conclusion, chacune des phases du champignon dimorphique *Sporotrichum schenckii* est caractérisée par une teneur en acides nucléiques qui lui est propre : la phase mycélienne contenant beaucoup plus d'acide ribonucléique que la phase levure. Cette dernière est particulièrement riche en acide désoxyribonucléique.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) F. MARIAT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3468.

(2) E. DROUHET et F. MARIAT, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 506.

(3) M. OGUR et G. ROSEN, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262.

(4) M. OGUR, S. MINCKLER, G. et C. LINDEGREN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 40, 1952, p. 175.

(*Service de Mycologie, Institut Pasteur.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Processus inframicroscopique de la régression plastidale et d'harmonisation de croissance de la pellicule ectoplasmique lors de l'initiation des méristèmes floraux chez* Chrysanthemum segetum *L.* (*Composées*). Note de M[me] **Arlette Lance-Nougarède**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Des chloroplastes, aux infrastructures bien individualisées, peuvent régresser à l'état de proplastes indifférenciés par perte de leur lamellisation et par réduction de leur substance fondamentale, lorsque les cellules auxquelles ils appartiennent deviennent organogènes. Ces cellules à prolifération rapide montrent des processus particuliers d'extension de la pellicule ectoplasmique.

Dans le méristème inflorescentiel de *Chrysanthemum segetum*, les cellules superficielles qui ne sont pas immédiatement intéressées par l'initiation des protubérances florales se différencient et acquièrent très vite de nombreux plastes. Dans les jeunes méristèmes floraux, le microscope photonique permet de voir, au contraire, un chondriome « homogène » où les plastes sont indistincts des mitochondries. Ces faits prouvent l'existence d'une régression des structures plastidales lors de l'initiation florale. L'étude, au microscope électronique, du méristème inflorescentiel de *Chrysanthemum segetum* et des protubérances florales en cours d'initiation, nous a permis de préciser les processus inframicroscopiques de cette régression.

Dans les cellules axiales du manchon inflorescentiel, le cytoplasme dense, riche en « grains de Palade » (*fig.* 1) montre cependant des plastes lenticulaires de 2 à 4 μ de longueur. Leurs zones granaires (*fig.* 1, *gr*) sont épaisses, fournies de trois à huit disques empilés dont les parois peuvent avoir 40 Å d'épaisseur; leurs zones intergranaires (*fig.* 1, *igr*) sont irrégulières.

Dès les premières mitoses d'initiation florale, le cytoplasme, très dense, et alors spécialement riche en grains de Palade (*fig.* 2), offre encore des plastes de forte taille. Ceux-ci, lenticulaires ou arrondis (*fig.* 2 et 3), ont une substance fondamentale abondante. Les granums, prélablement nombreux et fort distincts (*fig.* 1, *gr*), forment d'abord des paquets isolés de disques empilés (*fig.* 2, *gr*) dont les parois s'amincissent tandis que leur osmiophilie décroît. Les plastes montrent, peu après (*fig.* 3) de longues lamelles portant encore sur leur trajet des granums résiduels *gr*, irréguliers et de très faibles dimensions. Certaines des lamelles internes doubles s'organisent en couches concentriques (*fig.* 3, *lc*) à la paroi plastidale externe. Ces phénomènes témoignent d'une régression très nette de la lamellisation à l'intérieur même du plaste dont la substance fondamentale est, par là même, plus abondante.

Au cours de cette régression les plastes deviennent de plus en plus défor-

mables et, souvent, d'aspect amiboïde. La figure 4 présente un tel amas de substance plastidale qui se trouve segmentée par des doubles membranes contiguës *mc*. Les dimensions de l'ensemble suggèrent qu'il s'agit d'un même chloroplaste initial qui s'est résolu en plusieurs plastes indifférenciés.

Mais les mitoses s'intensifient dans la jeune protubérance florale en voie de croissance rapide. Les dimensions des plastes se réduisent continuellement, aux dépens de leur substance fondamentale (*fig.* 5 et 6). Certains montrent encore des lamelles internes résiduelles (*fig.* 5, *l*), d'autres en sont dépourvus (*fig.* 6) et ne montrent que quelques replis de la paroi; ce sont alors des éléments de faible diamètre (0,8 μ) dont la double membrane limitante entoure une substance fondamentale particulièrement claire aux électrons après la fixation au peroxyde d'osmium.

Dans les protubérances florales achevées (*fig.* 8), le cytoplasme dense montre alors, près des mitochondries, des proplastes de faible diamètre qui résultent, au moins pour la plupart, de la régression structurale que nous venons de suivre.

En bref, si les proplastes peuvent acquérir des structures internes particulières granums et zones intergranaires, ils sont aussi capables de perdre les attributs de leur spécialisation, lorsque les cellules auxquelles ils appartiennent sont entraînées dans un processus d'organogenèse.

L'étude des jeunes méristèmes floraux de *Chrysanthemum segetum* nous a, de plus, permis de saisir un comportement particulier de la pellicule ectoplasmique. Dans ces cellules jeunes où la croissance de la membrane est importante, nous avons souvent noté, le long de la pellicule ectoplasmique, des accumulations de globules osmiophiles, denses aux électrons, et de nature vraisemblablement lipidique (*fig.* 3 et 4, *gl*). Ces globules

Explication des figures.

Chrysanthemum segetum; méristème inflorescentiel et protubérances florales.

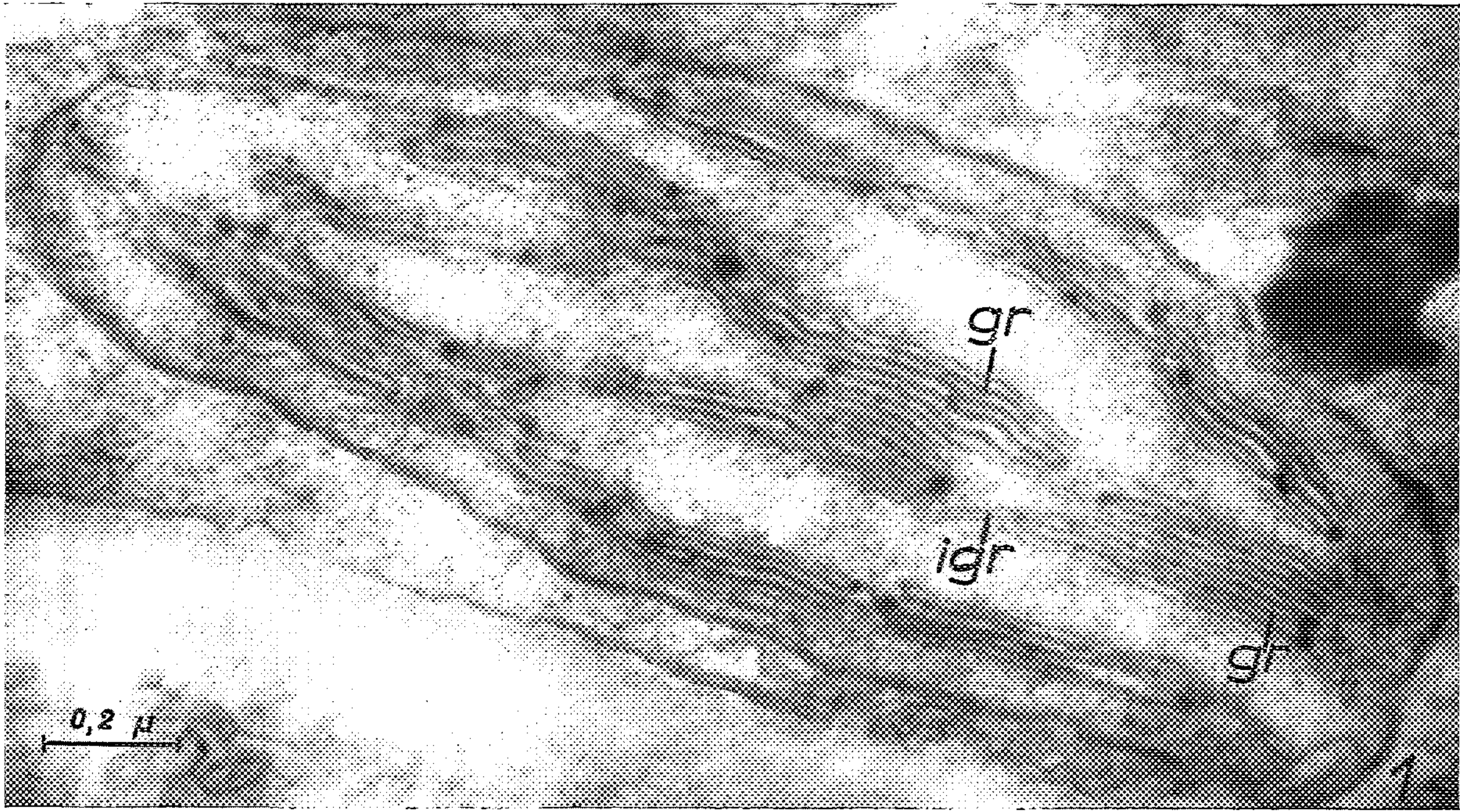
Fig. 1. — Aire cytoplasmique dans la couche superficielle du méristème inflorescentiel. Cytoplasme dense, plaste chlorophyllien avec d'épais granums, *gr*, et des zones intergranaires, *igr*, irrégulières.

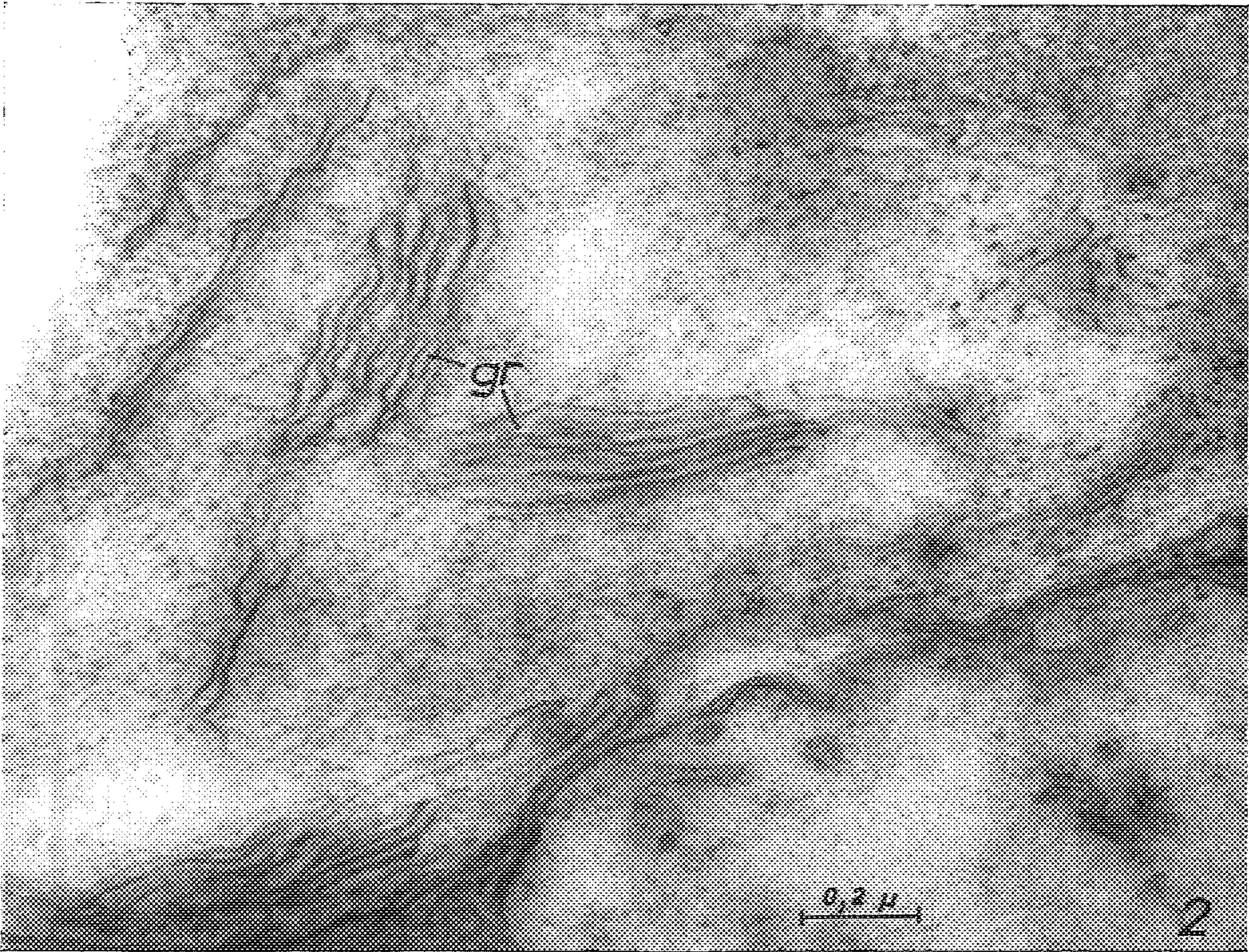
Fig. 2 à 4. — Cellules initiant une protubérance florale.

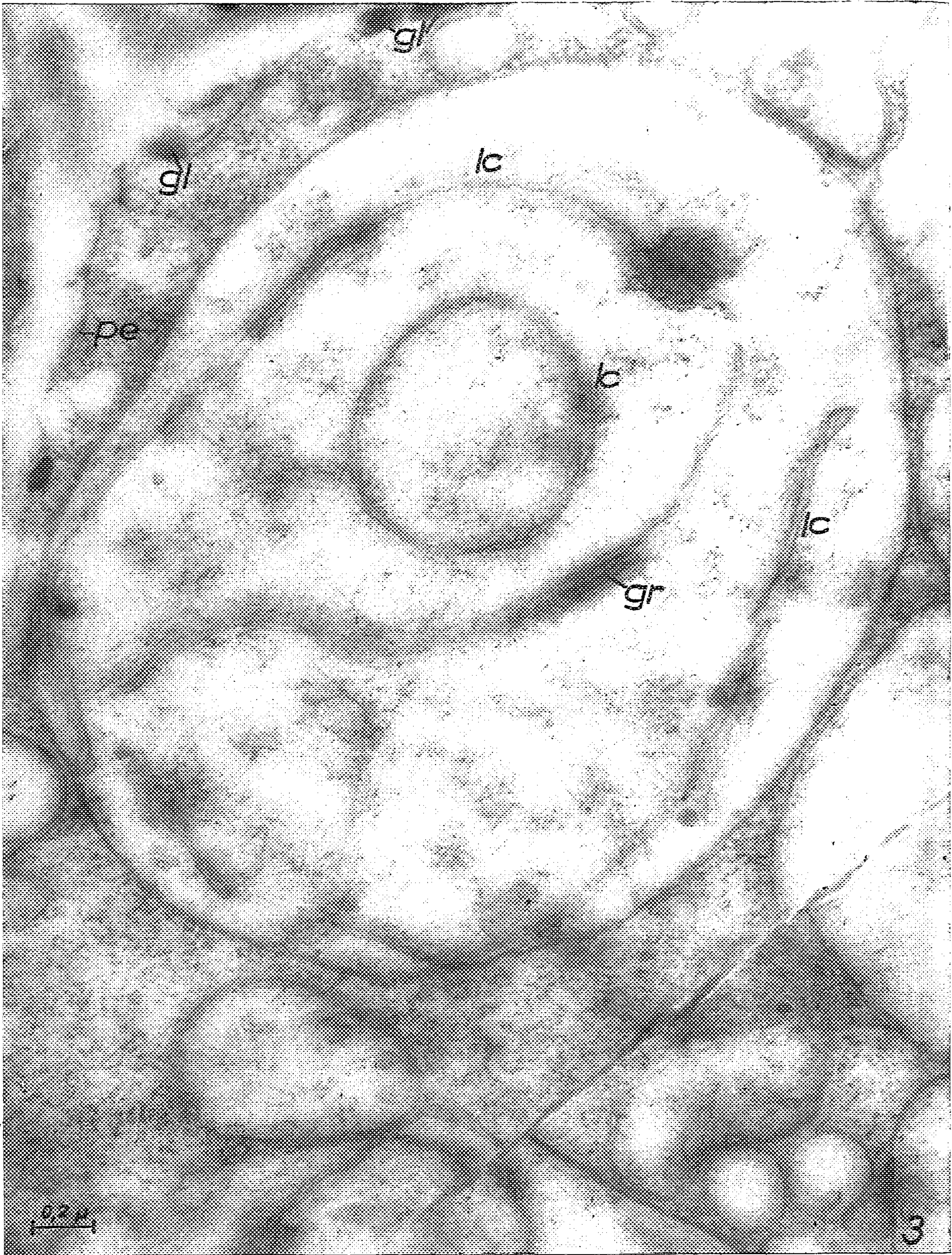
Fig. 2. — Portion d'un plaste chlorophyllien en cours de régression; réduction du nombre et de la taille des granums, *gr*; parois des disques constitutifs plus minces et moins osmiophiles que ceux de la figure 1.

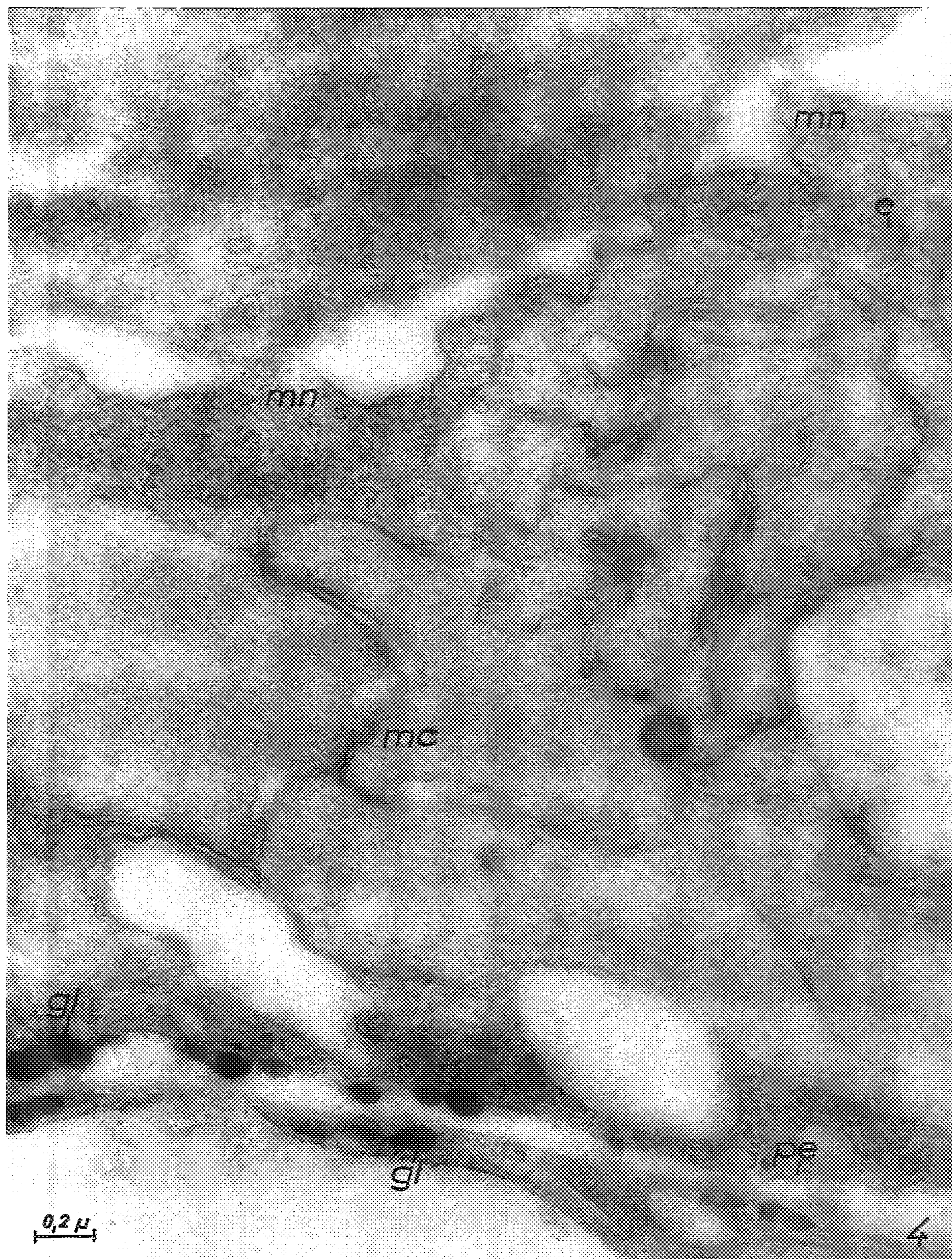
Fig. 3. — Accentuation du processus de régression plastidale; résorption des structures granaires, *gr*, et organisation des lamelles résiduelles ou couches concentriques, *lc*, à la membrane plastidale. Noter, sur la pellicule ectoplasmique, l'accumulation de globules osmiophiles lipidiques, *gl*.

Fig. 4. — Amas de substance plastidale en cours de régression, et segmentée par des doubles membranes contiguës, irrégulières, *mc*; *au haut*, membrane nucléaire double, *mn*, dilatée çà et là en vésicules parfois reliées au réticulum endoplasmique, *e*; *au bas*, membrane cellulaire bordée par la pellicule ectoplasmique, *pe*, et portant, de place en place, des globules osmiophiles lipidiques, *gl*, de 1 500 Å de diamètre. Cette configuration spéciale de la pellicule ectoplasmique est liée à la croissance membranaire.

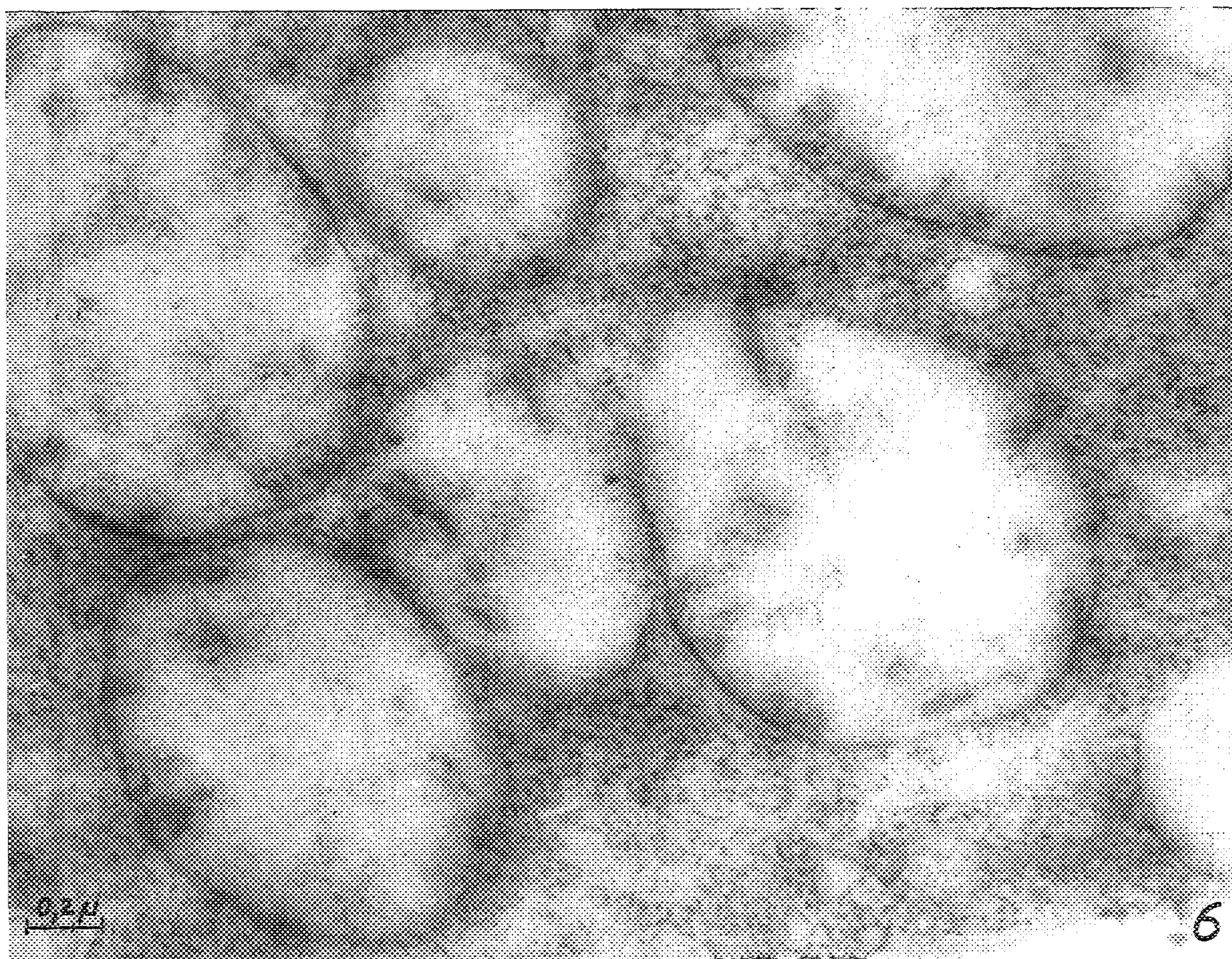

gr
igr
gr
0,2 μ
1

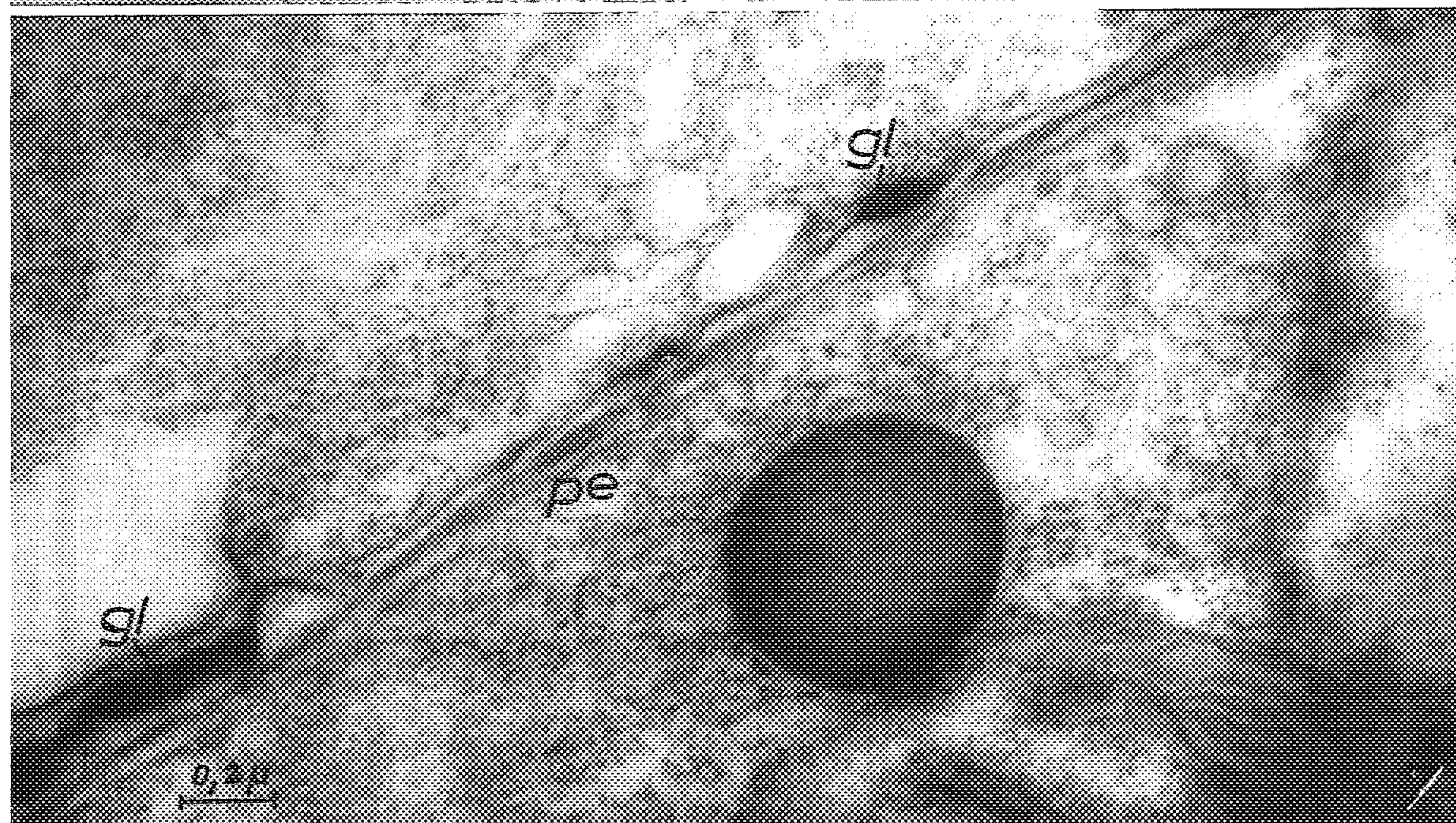

gr
0,2 μ
2


gl
gl
lc
pe
lc
lc
gr
0,2 µ
3


mn
e
mn
mc
gl
gl
pe
0,2 μ
4


gl
pe
gl
l
l
0,2 µ
5


0,2 μ
6


gl
pe
gl
0,2 μ
7

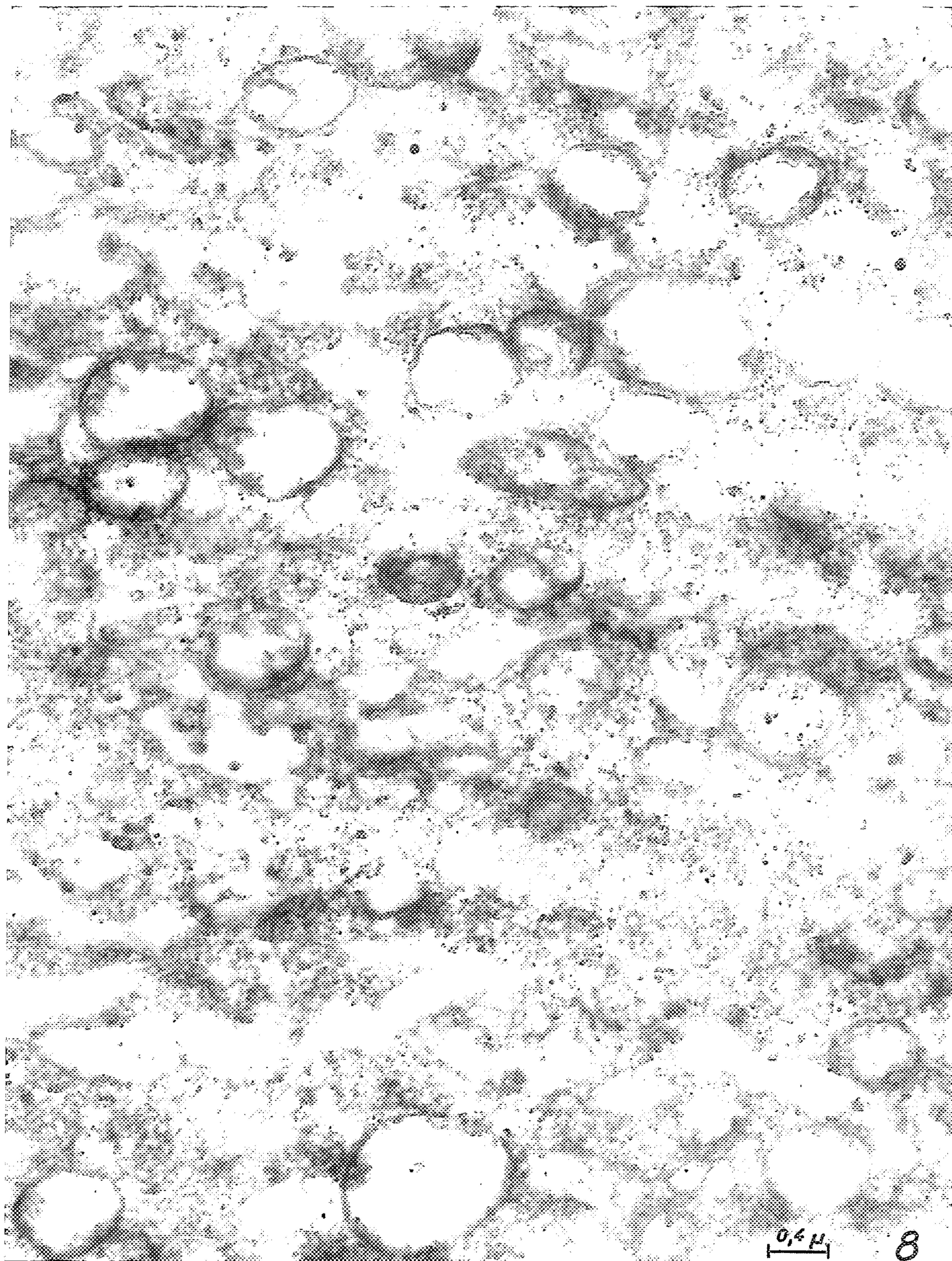

0,4 μ
8

Fig. 5. — Protubérance florale en cours d'organisation. Cytoplasme très dense et plaste régressé offrant encore quelques lamelles internes résiduelles, *l*; *au haut*, pellicule ectoplasmique sur laquelle s'étalent des accumulations lipidiques, *gl*.

Fig. 6. — Aire cytoplasmique dans une protubérance florale bien organisée. Groupe de plastes régressés; substance fondamentale très peu osmiophile; crêtes internes très rares.

Fig. 7. — Aspect particulier de la pellicule ectoplasmique, *pe*; accumulations locales de substances lipidiques osmiophiles, *gl*, qui s'étalent à la surface de la pellicule ectoplasmique puis s'intègrent à elle.

Fig. 8. — Aire cytoplasmique dans une cellule appartenant à une protubérance florale en voie d'organogenèse. Abondance de proplastes et de mitochondries indifférenciés dans le cytoplasme riche en grains de Palade.

lipidiques s'étalent peu à peu à la surface de la pellicule ectoplasmique (*fig.* 5, *gl*) à laquelle ils s'intègrent finalement (*fig.* 7, *gl*).

Il est probable que ces structures, qui nécessiteront une étude ultérieure, représentent un mode d'accroissement de la pellicule ectoplasmique, membrane plasmique continue, par une sorte d'intussusception, mode différent de l'accroissement, discontinu, décrit par Hodge et coll. (1) pour les lamelles plastidales entre autres.

(1) A. J. Hodge, J. D. Mc Lean et F. V. Mercer, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 597-608.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

CYTOCHIMIE. — *Mise en évidence de l'hétérogénéité d'une lignine native de* Populus canescens *Sm.* Note (*) de M. **Jacques Desmet**, présentée par M. René Souèges.

L'obtention, à partir d'une lignine native de *Populus canescens* Sm., de fractions différant par certaines propriétés physiques ainsi que par leur réaction au test de Wiesner est interprétée comme un signe évident de l'hétérogénéité de cette lignine.

Les lignines natives passent pour être des produits peu altérés et, de ce fait, servent très souvent de lignines de référence. Une analogie certaine avec la lignine résiduelle, habituellement non extractible par les solvants neutres, a été démontrée par différents auteurs ([1]) à ([3]).

Toutefois, la définition précise des caractéristiques physiques et chimiques d'une lignine native susceptible de servir de substance de référence, n'a de valeur que si cette lignine est un produit pur. Or, il ne semble pas que ce caractère de substance pure puisse être attribué *a priori* à toute lignine native. Les travaux de Schubert et Nord ([4]) ainsi que ceux de Hess ([5]) nous amenaient à cette idée en démontrant que certaines de ces lignines pouvaient être des mélanges fort complexes. Ce dernier mettait particulièrement en évidence l'hétérogénéité d'une lignine native de *Picea mariana* Mill.

Les conclusions de Hess pouvaient-elles être étendues à des lignines natives provenant d'autres espèces végétales ? C'est ce que nous avons recherché en nous attachant à l'étude d'une lignine native de *Populus canescens* Sm. obtenue selon la méthode de Brauns ([6]). Les opérations de purification ont consisté en des précipitations répétées par l'eau et par l'éther éthylique.

La lignine native ainsi obtenue après purification est une poudre très claire de teinte havane. Soluble dans l'éthanol, le dioxanne, l'acide acétique et les solutions alcalines diluées, elle est insoluble dans l'eau, l'éther éthylique et le benzène. Le rendement calculé par rapport au poids du bois sec est de 2,4 %.

La mise en solution dans le dioxanne est favorisée par la présence de traces d'eau et la liqueur ainsi obtenue, de teinte brun rouge très prononcée, présente une intense coloration rouge violet à la réaction de Wiesner ([7]) (obtenue par addition du réactif suivant : 3 vol. de solution de phloroglucine 0,1 M dans l'éthanol à 96° + 1 vol. d'acide chlorhydrique concentré).

Cette lignine native purifiée a été fractionnée selon une méthode comparable à celle de Hess ([5]); la précipitation des fractions est obtenue par additions successives de quantités définies de benzène à un volume déterminé de solution de lignine dans le dioxanne. Nous nous sommes limité à séparer le produit initial en quatre fractions (A, B, C, D).

Le mode opératoire est résumé dans le tableau I :

TABLEAU I.

Volumes de benzène ajoutés successivement à 10 ml de solution de lignine native dans le dioxanne (ml).	Volume total de benzène ajouté pour obtenir chaque fraction (ml).	Dénomination de la fraction.	Couleur du produit sec.	Rendement en chaque fraction par rapport à la lignite native totale (%).
4	4	A	Brun très sombre	13
5	9	B	Brun orangé	37
30	39	C	Blanc crème	43
Résidu restant en solution après addition des 39 ml de benzène...		D	Jaune	7
				100

Partant des quatre fractions ainsi isolées, nous avons réalisé des solutions à 5 % de chacune d'elles dans le dioxanne et avons pu faire diverses constatations concernant notamment la solubilisation dans le dioxanne et la précipitation par l'eau (tableau II).

TABLEAU II.

Fraction.	Coloration des solutions dans le dioxanne.	Solubilité dans le dioxanne	Caractères de la précipitation de chacune des fractions de sa solution dans le dioxanne. par l'eau (10 vol).	par l'éther (10 vol).
A.....	Brun foncé	La mise en solution *exige* l'addition de 5 à 10 % d'eau	Difficile : floculation très lente même en présence de $BaCl_2$	Facile : floculation immédiate
B.....	Brun rouge intense	La solubilisation est favorisée par des traces d'eau	Floculation plus rapide	id.
C.....	Jaune ambré très clair	Très soluble	Floculation très rapide	id.
D.....	Jaune	Très soluble	–	–

D'autre part, la réaction de Wiesner a été effectuée sur des volumes identiques de solution à 5 % de chacune des fractions, dans le dioxanne (2 ml de solution + 1 ml de réactif); A, B, C et D ont présenté une réaction positive instantanée.

Les variations des colorations obtenues sont précisées dans le tableau III ci-après.

Ces quelques observations permettent déjà d'affirmer que la lignine native de *Populus canescens* Sm., même après purification soignée, n'est pas un produit homogène.

Toutefois, étant donné le choix arbitraire des conditions de précipitation, ces quatre fractions ne peuvent être considérées comme des substances chimiquement pures. En effet, nous avons pu constater qu'il était possible d'obtenir un nombre beaucoup plus élevé de fractions à partir d'une même solution de lignine native que celle qui a été utilisée ici, en procédant par additions successives de quantités plus faibles de benzène. Les premières fractions ainsi obtenues étaient de teinte brun foncé alors que les dernières étaient très peu colorées. Toutes présentaient une réaction positive plus ou moins marquée au test de Wiesner.

TABLEAU III.

Nature du produit en solution.	Intensité de la coloration violet rouge observée 1 mn après l'addition du réactif.	Teintes observées après.		
		4 mn.	8 mn.	40 mn.
Lignine native totale....	++	Violet rouge vineux	Violet rouge brunâtre	Brun violacé
Fraction A....	+	Jaune ambré rosé	Jaune brun rosé	Brun jaunâtre
» B....	+++	Violet rouge lie de vin	Brun rouge violacé	Brun
» C....	+++++	Violet rouge intense	Violet rouge	Lie de vin
» D....	très faible	rose vineux	Jaune brunâtre	Jaune

Ces résultats sont à rapprocher de ceux qu'a obtenus Hess (5) avec une lignine native de *Picea mariana* Mill.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) F. F. NORD et W. J. SCHUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 977.
(2) W. J. SCHUBERT et F. F. NORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3835.
(3) A. BJÖRKMAN, *Svensk Papperstidning*, 13, 1956, p. 477.
(4) W. J. SCHUBERT et F. F. NORD, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 41, 1955, p. 122.
(5) C. L. HESS, *Tappi*, 35, 1952, p. 312.
(6) F. E. BRAUNS, *The Chemistry of lignin* chap. V, 1952, p. 51.
(7) J. WIESNER, *Sitzber. Akad. Wiss.*, Wien, Naturw. Klasse, 77, 1878, p. 60.

(Laboratoire de Botanique de l'École française de Papeterie.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Localisation et équilibre du calcium dans le Maïs en face du magnésium et du potassium.* Note de MM. **Jean Calmès**, **Jules Carles**, **Louis Soubiès** et **Roger Gadet**, présentée par M. Raoul Combes.

Bien que le calcium et le magnésium aient d'abord un comportement semblable, ils se différencient assez vite par suite de la plus grande insolubilisation du calcium : le potassium intervient davantage dans le remplacement du magnésium par le calcium que dans le remplacement du calcium par le magnésium.

Le calcium se localise pour la plus grande part dans le limbe des feuilles de Maïs ([1]), où il se porte au maximum vers les extrémités. Si nous considérons les teneurs en calcium depuis la tige jusqu'au sommet de la feuille en passant par la gaine, le taux de calcium est toujours croissant. Voici, par exemple pour l'hybride WF 9 XM 14, ces teneurs pour les feuilles du centre de la tige, dans la région de l'épi femelle, en milliéquivalents pour 100 g de poids frais.

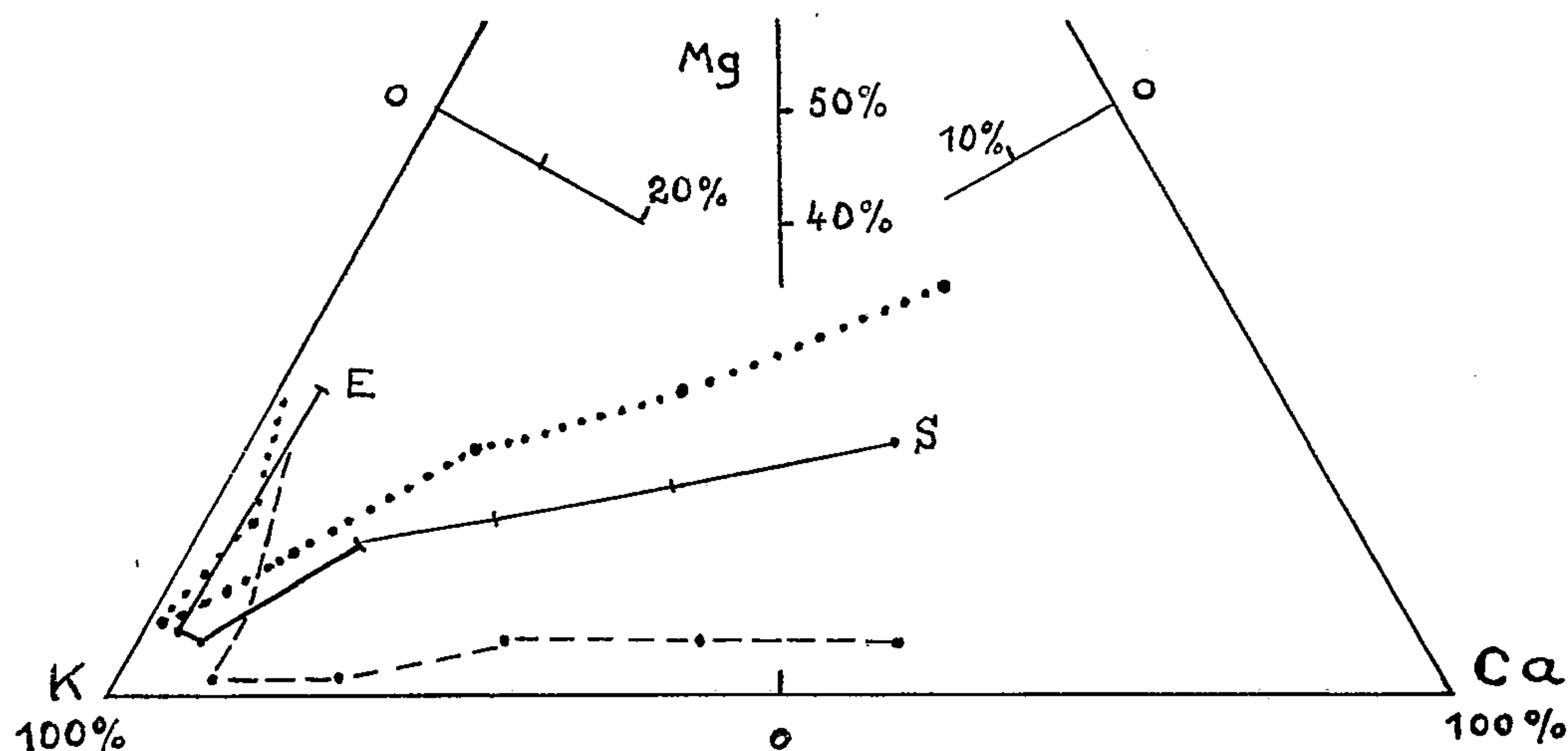
			Limbes.		
	Tige.	Gaines.	Bas.	Milieu.	Haut.
Jeune pied	1,05	2,55	3,20	5,53	10,10
Épiaison	0,76	2,66	3,15	6,17	11,88
Stade laiteux	0,68	3,43	6,77	10,82	19,47

Ce gradient de bas en haut s'accentue au cours des semaines et se généralise à l'ensemble de la plante dès que le développement est terminé : le taux de calcium dans les limbes va en augmentant depuis les plus basses feuilles jusqu'aux plus hautes. Cependant, cet état de choses est assez lent à s'établir par suite d'un des traits caractéristiques du calcium, la lenteur de ses migrations et son immobilisation dès qu'il est arrivé à son terme. Dans la jeune plante, la feuille du bas, la première développée, atteint très vite une haute teneur en calcium, alors que les feuilles suivantes commencent à peine à se munir de cet élément : le taux est ainsi décroissant du bas vers le haut, et ceci dure aussi longtemps que la croissance, mais lorsque celle-ci est terminée, le calcium rétablit progressivement le gradient normal et les teneurs croissantes depuis le bas jusqu'aux extrémités.

	Limbes du bas.				Limbes du haut.
Très jeune pied	9,57	6,27	3,42	—	—
Jeune pied	10,64	6,33	6,21	3,31	—
Épiaison	11,95	8,31	6,76	6,13	5,30
Stade laiteux	12,40	11,90	12,06	13,11	15,03

Il est, d'autre part, remarquable de constater à quel point les teneurs en calcium et en azote sont proportionnelles l'une à l'autre : si l'azote manque, le calcium diminuera à peu près dans les mêmes proportions et une plante

riche en azote le sera normalement en calcium. Malgré cette conformité, une différence énorme de comportement sépare l'azote du calcium. L'azote est rapide dans ses migrations, à tel point qu'il s'accumule dans les points de croissance où il est peu à peu dilué par la multiplication des tissus. Le calcium est, au contraire, presque absent des tissus en croissance : il arrive en retard dans la feuille bien développée et il augmente encore à un moment où l'azote migre déjà vers les grains en formation. Cette migration se fait d'ailleurs assez mal si le calcium n'est pas arrivé, tant et si bien qu'on en vient à se demander si ces deux faits ne sont pas liés et comment ils pourraient l'être.



Proportion de potassium, calcium et magnésium, au stade de maturité laiteuse, du sommet des feuilles jusqu'à l'épi femelle : sommet du limbe (S), milieu, bas, gaine, tige, pédoncule, épi (E).

Alimentation normale ———,
carence en calcium ········, en magnésium ------.

Par rapport au magnésium, le calcium est, jusqu'à un certain point, complémentaire et ces deux métaux alcalino-terreux sont susceptibles de se remplacer l'un l'autre, mais dans des limites assez restreintes. Le calcium qui semblerait devoir jouer un rôle important dans l'équilibre ionique paraît n'intervenir qu'assez peu, et c'est pourquoi, sur ce point, il peut être pratiquement négligé : la somme du magnésium et du potassium est presque une constante [2] car ces deux cations sont et restent, pour leur plus grande part, solubles.

Si nous considérons, avec le triangle de Lagatu et Maume, l'équilibre des trois principaux cations, K, Mg et Ca, nous voyons la différenciation s'introduire petit à petit pour ces trois éléments qui se localisent de plus en plus au cours de la vie de la plante. Prenons-les au moment où cette différenciation est à peu près terminée, au stade laiteux de la maturation.

Le fait le plus frappant est l'augmentation d'importance du potas-

sium dans la mesure où l'on va vers la tige. Il représente 90 % de l'ensemble des milliéquivalents des trois cations. Dans la gaine sa quantité augmente et il atteint 19,20 méquiv au lieu de 13,50 dans la tige, mais cette augmentation est faible en comparaison de celles du calcium et du magnésium qui deviennent près de cinq fois plus abondants.

Dans la plante normalement approvisionnée nous voyons, sauf au passage de la gaine à la tige où les deux cations alcalino-terreux baissent d'une façon égale en face du potassium, les variations du potassium s'effectuer surtout aux dépens de l'un d'eux, tandis que l'autre demeure hors de la compétition : les variations dans la feuille sont corrélatives de celles du calcium, tandis qu'elles le sont du magnésium dans l'épi femelle et ses dépendances.

Il est intéressant de considérer les effets sur cette courbe de la carence en calcium et en magnésium obtenue avec des pieds cultivés en solution coulante et approvisionnés normalement en ces deux éléments pendant un mois, mais privés de l'un ou de l'autre alors qu'ils atteignent à peine 100 g de poids frais, au moment où le besoin en ces deux éléments est le plus urgent.

				Limbes.				
Stade laiteux.		Tige.	Gaines.	Bas.	Milieu.	Haut.	Spathes et pédoncule.	Épi femelle.
Normal.	K.....	13,50	19,20	18,80	15,60	12,63	20,60	6,40
	Mg....	0,77	3,40	4,50	5,43	8,50	1,25	2,30
	Ca....	0,68	3,40	6,77	10,80	19,40	0,61	0,29
Sans calcium.	K.....	15,20	19,60	18,30	14,30	8,98	11,10	7,40
	Mg....	0,90	3,00	6,20	8,70	15,20	1,90	2,50
	Ca....	0,27	2,00	5,57	9,65	19,25	0,63	0,17
Sans magnésium.	K.....	13,90	19,40	19,80	16,35	16,60	11,40	7,00
	Mg....	0,23	0,40	1,22	1,33	2,20	0,80	2,00
	Ca....	1,22	3,80	8,04	13,20	23,70	0,93	0,27

Il n'est pas surprenant de voir les carences en un élément affecter d'autant plus les taux d'un organe que cet élément y est moins important. Dans les pieds carencés en calcium, la baisse du pourcentage de cet élément est de 1 % seulement au sommet du limbe, de 40 % dans la gaine et de 60 % dans la tige. Dans les pieds carencés en magnésium, le pourcentage de cet élément baisse de 23 % dans l'épi femelle, de 35 % dans les spathes et le pédoncule, de 70 % dans la tige et de 75 % au sommet des limbes.

Il est à remarquer que le remplacement du calcium dans les feuilles se fait surtout par le magnésium, et cette augmentation du magnésium entraîne une baisse du potassium; la carence en magnésium fait augmenter à peu près dans les mêmes proportions le calcium et le potassium.

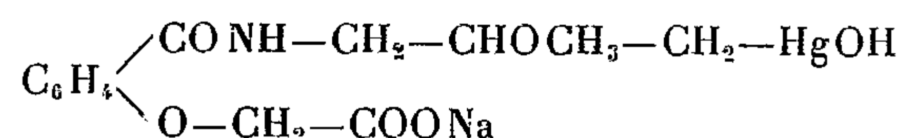
(1) J. Carles, L. Soubiès et R. Gadet, *C. R. Acad. Agric.*, 22 mai 1957.
(2) J. Calmès, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 292.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets d'un dérivé organique du mercure, le salyrgan, sur le développement et la détermination embryonnaire de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le salyrgan, selon la concentration utilisée, inhibe ou ralentit le développement de l'œuf d'Oursin. Dans des conditions déterminées de traitement, le salyrgan exerce des effets animalisants. Le chlorure phénylmercurique et l'acide *p*-chloromercuribenzoïque sont dépourvus d'effets animalisants.

Le salyrgan (mersalyl) est un dérivé organique du mercure, dont la formule est



$$C_6H_4\begin{cases} CO\,NH-CH_2-CHOCH_3-CH_2-HgOH \\ O-CH_2-COONa \end{cases}$$

L'atome de mercure est situé dans une des chaînes latérales rattachées au noyau benzène. Nous décrirons les effets morphologiques du salyrgan sur le développement de l'œuf de l'Oursin *Paracentrotus lividus* et nous les comparerons à ceux d'autres dérivés organiques du mercure tels que le chlorure phénylmercurique et l'acide *p*-chloromercuribenzoïque. Nous avons utilisé un échantillon de salyrgan dépourvu de théophylline, et mis à notre disposition par la firme Farbwerke Hoechst A. G. Dans toutes ces expériences, les œufs sont traités 30 mn après la fécondation.

Les résultats essentiels sont les suivants : à la concentration 1.10^{-3} M, la segmentation est retardée dès le stade 16 blastomères et le développement ne progresse pas au-delà du stade morula. Dans les solutions 2.10^{-5} M, les embryons ne dépassent pas le stade prismatique. En diminuant encore la concentration, le développement progresse davantage et des plutei se développent dans les solutions 1.10^{-5} M mais leur taille reste inférieure à celle des plutei témoins. Le salyrgan, 2.10^{-6} M, est pratiquement dépourvu d'effets sur le développement. Les observations les plus intéressantes sont faites avec les concentrations intermédiaires, 1.10^{-4} M et 4.10^{-5} M. Dans ces expériences, nous comparerons les résultats obtenus avec des cultures permanentes et des cultures temporaires. Dans ces dernières, les embryons sont traités pendant un temps déterminé, lavés à plusieurs reprises et reportés dans l'eau de mer normale où ils poursuivent leur développement. Dans les cultures permanentes à la concentration 1.10^{-4} M, la mortalité est élevée et une partie seulement des embryons se développe en blastulas. Celles-ci présentent un épaississement ectodermique apical très accentué. On distingue nettement les cils pratiquement immobiles, enchevêtrés et rabattus contre la surface de la blastula. Laissées en présence de salyrgan, ces blastulas se lysent sans se développer davantage. Reportées dans l'eau de mer normale,

après un traitement de 21 h, elles poursuivent leur développement en donnant des cultures constituées d'embryons de différents types dont les pourcentages varient peu d'une expérience à l'autre. Dans l'une de ces cultures, par exemple, nous avons trouvé 31 % de plutei normaux de petite taille, 62 % de gastrulas avec un archentéron peu développé et présentant des signes de symétrie radiale et enfin 7 % de blastulas à ciliature très développée; l'extension de l'épaississement apical et de la touffe ciliée qui le recouvre correspond au type 3/4 selon la classification de Hörstadius [1]. Dans les cultures en présence de salyrgan 4.10^{-5} M, les blastulas ont le même aspect morphologique que précédemment, mais la mortalité est ici pratiquement nulle. Reportées dans l'eau de mer normale après un traitement de 21 h ces blastulas y poursuivent leur développement en formant des plutei de structure normale de taille légèrement inférieure à celle des témoins.

Dans ces conditions l'action du salyrgan sur le développement apparaît réversible. Nous avons recherché la possibilité de supprimer cette réversibilité en allongeant le temps de traitement. Nous avons effectivement observé, qu'après un traitement de 46 h au lieu de 21 h, par le salyrgan à la concentration 4.10^{-5} M, les embryons reportés dans l'eau de mer normale s'y développent en blastulas hyperciliées. Les cultures sont homogènes, étant formées d'embryons appartenant au même type morphologique. L'extension de la touffe ciliée apicale correspond au type 1/2 selon la classification de Hörstadius [1]; elle est donc moins accentuée qu'après un traitement de 21 h à la concentration 1.10^{-4} M, mais en revanche on l'observe chez tous les embryons. Le salyrgan apparaît donc capable dans ces conditions déterminées de provoquer l'animalisation des embryons, c'est-à-dire l'extension des tendances à la différenciation ectodermique aux dépens des tendances à la différenciation entomésodermique. Le salyrgan se caractérise en outre par une grande réversibilité de ces effets pour des traitements d'une vingtaine d'heures, aux concentrations 1.10^{-4} M et 4.10^{-5} M.

Les deux autres dérivés organiques du mercure, le chlorure phénylmercurique et l'acide *p*-chloromercuribenzoïque se montrent très toxiques. Ils inhibent le développement des œufs d'Oursin à de très faibles concentrations. C'est ainsi que la segmentation est immédiatement bloquée avec le chlorure phénylmercurique $2,5.10^{-5}$ M. Elle ne dépasse pas les stades 2 et 4 blastomères avec 5.10^{-6} M. Quelques blastulas seulement se développent dans les solutions 1.10^{-6} M, mais la plupart des embryons ne dépassent pas le stade morula. Des dilutions plus grandes 5.10^{-7} M et 1.10^{-7} M permettent le développement de pluteus de taille inférieure à celle des témoins. La toxicité du chlorure phénylmercurique est du même ordre de grandeur que celle de l'ion mercurique. L'acide *p*-chloromercuribenzoïque que nous avons étudié dans un Mémoire précédent [2] apparaît légèrement moins toxique que le chlorure phénylmercurique.

Ces deux dérivés organiques du mercure ne modifient pas la détermination embryonnaire de l'œuf d'Oursin.

Le salyrgan présente une affinité pour les groupes sulfhydriles (3). Il inhibe les systèmes enzymatiques dont l'activité est liée à la présence de groupes sulfhydriles. Les effets du salyrgan sur les protéines contractiles du muscle ont fait l'objet de nombreux travaux. Le salyrgan inhibe notamment la polymérisation de l'actine (4) et la formation de l'actomyosine (5). L'activité adénosinetriphosphatasique des protéines contractiles extraites de différentes cellules est inhibée spécifiquement par le salyrgan et par la germanine (6). La germanine est elle-même un agent animalisant très actif (7).

Le blocage des groupes sulfhydriles et l'inhibition des systèmes enzymatiques rendrait plus particulièrement compte du blocage de la segmentation et de l'inhibition du développement. A la lumière des conceptions de Ranzi (8) sur le rôle joué par les phénomènes de polymérisation et de dépolymérisation protéiques au cours de la différenciation embryonnaire, il paraît possible de considérer que les effets du salyrgan sur les protéines contractiles jouent un rôle particulièrement important au cours des modifications expérimentales de la différenciation embryonnaire par cet agent.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) S. Horstadius, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 14, 1935, p. 251.
(2) R. Lallier, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 181.
(3) E. J. Cafruny et A. Farah, *J. Pharmacol. exper. Therap.*, 117, 1956, p. 101.
(4) G. Kuschinsky et F. Turba, *Biochim. Biophys. Acta*, 6, 1951, p. 426.
(5) M. Bárány et K. Bárány, *Biochim. Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 293.
(6) H. Hoffmann-Berling, *Biochim. Biophys. Acta*, 19, 1956, p. 453.
(7) R. Lallier, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 30, 1957, p. 185.
(8) S. Ranzi, *Experientia*, 7, 1951, p. 169.

PHYSIOLOGIE. — *Le rétablissement de la calcémie préalablement abaissée par carence calcique. Passivité du calcium; activité du lactose.* Note de Mlle **Yvonne Dupuis**, présentée par M. Robert Courrier.

La valeur de la calcémie du jeune Rat est préalablement abaissée par administration d'un régime hypocalcique purifié. La seule introduction de calcium dans un tel régime n'exerce aucune action sur cette valeur, alors que, en présence de lactose, on observe le retour de la calcémie à un niveau normal.

Un régime pauvre en calcium, administré à de jeunes rats, provoque des perturbations sérieuses de la calcémie et de l'ossification. L'introduction simultanée de calcium et de lactose dans un tel régime permet un retour accéléré de la calcémie à sa valeur normale, ainsi qu'une reprise de l'ostéogenèse. Tandis que, sous l'effet de la seule addition de calcium, on n'observe qu'une amélioration lente et partielle des troubles signalés (1), (2). Cette faible amélioration n'est-elle pas attribuable à des impuretés plutôt qu'au calcium du régime ? La caséine, la levure qui entrent dans la composition des régimes ne renferment-elles pas des substances actives sur l'utilisation du calcium, comme la vitamine D ou son précurseur ? Par l'emploi de principes alimentaires aussi purs que possible, nous recherchons l'effet de l'introduction dans le régime de calcium seul ou de calcium et de lactose sur la calcémie du jeune Rat soumis préalablement à un régime pauvre en calcium.

Mode opératoire. — Pendant une période préparatoire de carence d'une durée de 21 jours, 56 rats albinos, d'un poids compris entre 55 et 65 g, reçoivent un régime hypocalcique (50 mg de calcium pour 100 g). A la fin de cette période, 6 rats sont sacrifiés. Les autres animaux sont alors répartis en deux lots nommés « amidon » et « lactose » selon le caractère particulier des régimes *dont la teneur en calcium est normale.*

La composition des divers régimes fait l'objet d'un tableau.

	Composition centésimale des régimes.		
	Hypocalcique.	Amidon.	Lactose.
Amidon de blé	74	72,5	52,5
Lactose	0	0	20
Caséine purifiée (*)	15	15	15
Huile d'arachide	8	8	8
Mélange vitaminique (3)	1	1	1
Mélange salin (4)	1,5	1,5	1,5
$CaCO_3$	0	1,5	1,5
TiO_2	0,5	0,5	0,5
Acétate d'axérophtol	0,0002	0,0002	0,0002

(*) Caséine « BYLA », dite « dévitaminée trois fois ».

Les animaux de chacun des lots sont sacrifiés par groupes de 6, après

avoir reçu les régimes calciques pendant 8, 15, 30 et 42 jours. La teneur du sérum en calcium est déterminée ([5]).

Résultats. — La figure 1 représente la croissance pondérale des animaux pendant les deux périodes d'expérience. Au cours de la période de carence la croissance est faible; l'introduction de calcium dans le régime la stimule grandement. Toutefois le régime « lactose » permet une croissance nettement supérieure à celle assurée par le régime « amidon ».

La figure 2 indique les valeurs de la calcémie à la fin de la période de carence et à différents temps de la période d'administration de calcium. Sur cette figure sont également reportées les valeurs de la calcémie obtenues dans une précédente expérience, chez des animaux recevant un régime de

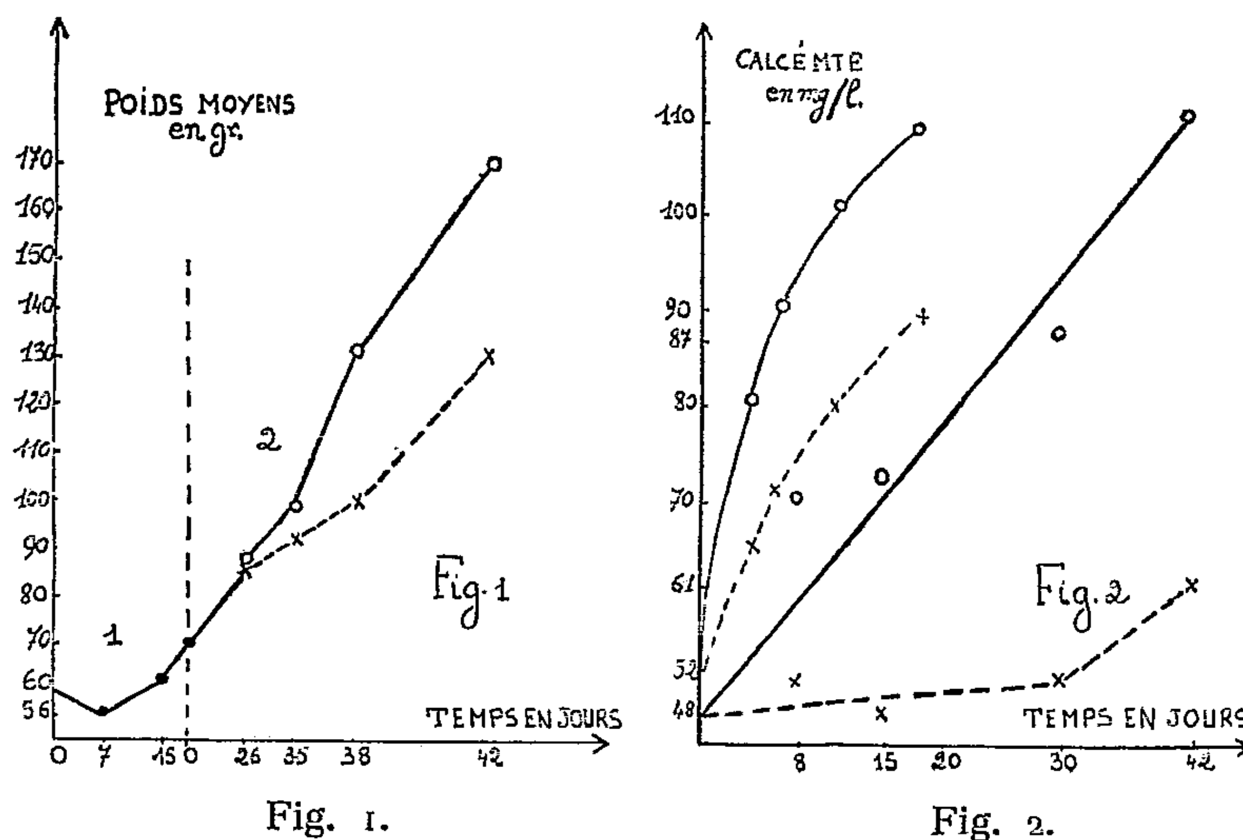


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe de croissance pondérale : 1, période de carence calcique; 2, administration de calcium.

Fig. 2. — Évolution de la calcémie. Les courbes en traits épaissis correspondent à l'expérience présente; les courbes en traits atténués correspondent à une expérience antérieure réalisée avec un régime non purifié.

x-----------x-----------x lot « amidon »;
o———————o———————o lot « lactose ».

composition globale identique mais préparé avec de la caséine brute et dont les vitamines du complexe B sont apportées par la levure de bière. Dans cette précédente expérience, de plus courte durée, le régime du lot « lactose » ne contient que 12 % de lactose ([1]). Au cours de la période préparatoire de l'expérience présente, la calcémie s'abaisse pour atteindre en fin de carence la valeur moyenne de 48 mg/l (46 à 51 mg). Le régime « amidon » (dont les teneurs en calcium et en phosphore sont de 0,570 et de 0,360 %) ne permet pas aux animaux de se rétablir. En dépit de fortes quantités de calcium mises à leur disposition, le taux de calcium sérique reste stationnaire, 50 mg/l pendant 1 mois, puis amorce une légère remontée. Sur les 24 rats de ce lot, 3 meurent dans les 15 premiers jours

de la période d'administration de calcium et, sur les animaux sacrifiés en fin d'expérience, deux présentaient de nombreuses hémorragies, ainsi que des fractures osseuses et dentaires. Par contre, la calcémie des rats du lot « lactose » s'élève progressivement pour atteindre, après 1 mois de régime calcique, 90 mg/l et, en six semaines, la valeur normale de 100 mg/l.

Discussion. — Chez le Rat rendu hypocalcémique par une carence calcique préalable, le calcium, incorporé à un régime équilibré dont les constituants sont purifiés, est pratiquement sans action sur la calcémie. Ce fait semble contredire nos premières observations [1] ainsi que celles de Carlsson [6]. Cet auteur attribue à l'élévation de la teneur en calcium du régime une action similaire à celle de l'administration de vitamine D, l'action du calcium et de la vitamine D étant jugée d'après la teneur en calcium du sérum. Cette activité du calcium semble pouvoir s'expliquer par la présence, en tant qu'impuretés, dans le régime que nous avons utilisé antérieurement ainsi que dans le régime à base de farine de maïs et de gluten employé par Carlsson, de substances actives sur l'utilisation du calcium.

L'action du lactose sur l'utilisation calcique revêt dans l'expérience présente un caractère spécifique déjà rencontré en d'autres circonstances. Ainsi, en 1953, Fournier met en évidence l'effet protecteur du lactose sur le squelette de la Ratte allaitante [7]. Notons ainsi que Comar et ses collaborateurs, à l'aide de ^{45}Ca, après avoir observé que le calcium du lait est particulièrement bien utilisé [8] montrent que le lactose est très actif sur la rétention calcique [9].

En conclusion, deux faits se dégagent des observations relatives au rétablissement de la calcémie :

1° *la passivité du calcium.* Introduit dans un régime équilibré, le calcium seul est incapable de réparer le trouble causé préalablement par sa seule absence. Il paraît ne jouer qu'un rôle passif de présence;

2° *l'activité du lactose.* Sous l'effet de ce glucide, le calcium est utilisable.

(1) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1852.
(2) P. Fournier, Y. Dupuis et J. Bescol-Liversac, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2836.
(3) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.
(4) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 550.
(5) G. R. Kingsley et O. Robnett, *Amer. J. Clin. Pathol.*, 27, 1957, p. 223.
(6) A. Carlsson, *Acta Physiol. Scand.*, 31, 1954, p. 312.
(7) P. Fournier, H. Susbielle et A. Bourdeau, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 723.
(8) C. Comar, *Proc. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atom. Ener.*, 12, 1956, p. 245.
(9) R. Wasserman, C. Comar et M. Nold, *J. Nutr.*, 59, 1956, p. 371.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S.
16, rue de l'Estrapade, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Exophtalmie de la Tortue d'eau* Emys leprosa *Schw. produite par la destruction de la région épiphysaire.* Note (*) de MM. **Emile Aron**, **Charles Combescot** et **Jacques Demaret**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le rôle de l'épiphyse est encore mal connu. Sa destruction entraîne en clinique le développement prématuré des glandes génitales et une croissance rapide. Mais les constatations expérimentales sont très contradictoires. C'est ainsi que Rowntree inhibe, au contraire, avec des extraits de glande pinéale la croissance de jeunes rats. La même confusion se reflète dans les monographies consacrées à l'épiphyse [Gladstone et Wakeley, 1940 ([1]); Bargmann, 1943 ([2]); Thiéblot et Le Bars, 1955 ([3])]. L'épiphyse jouerait vis-à-vis des gonades un rôle antagoniste, frénateur de l'hypophyse [Engel, Rowntree, Bret et Legros ([4]), Moszkowska ([5]), Thiéblot et Martin], ou agirait en synergie hypophysaire (Fleischmann et Goldhammer, Nelson Wade), tandis que Tartaglia reconnaît à l'épiphyse un rôle d'équilibre sur le système hypothalamo-hypophysaire.

Cette Note se bornera à signaler l'exophtalmie spectaculaire que nous avons obtenue après destruction ou ablation de la région épiphysaire chez la Tortue d'eau *Emys leprosa* Schw. L'implantation de lyophilisat d'épiphyses de Mammifères a fait, d'autre part, disparaître cette protrusion oculaire.

Nous avons utilisé la technique suivante :

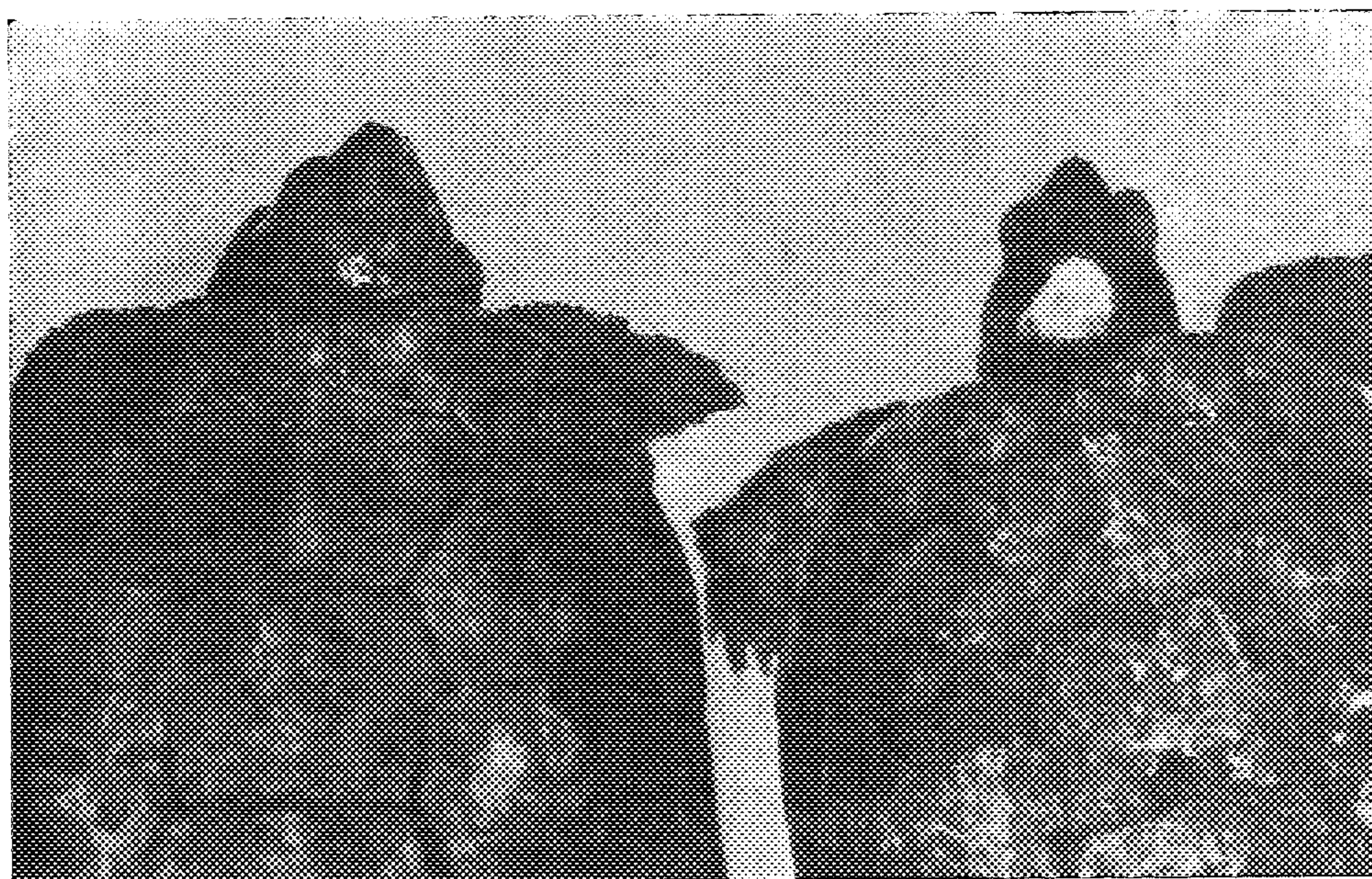
De novembre 1959 à mai 1960, seize femelles et sept mâles ont été expérimentés. Après avoir réséqué les téguments, nous ouvrons à la fraise de dentiste un volet dans la voûte crânienne. La dure-mère est incisée et le liquide céphalo-rachidien s'écoule. Une légère hémorragie peut survenir; nous l'arrêtons par un tampon de coton imbibé d'une solution d'adrénaline au millième. La région épiphysaire est cautérisée à l'aide d'une pointe de galvano-cautère, modifiée par nos soins. Chez d'autres tortues, nous pratiquons l'ablation à la curette de la région épiphysaire. Après l'intervention, nous déposons un volet de « plexiglas » au niveau de l'orifice osseux. Ce volet est maintenu en place par une colle adhésive plastique.

Dès la fin du premier mois qui suit l'opération, les yeux de quelques tortues font nettement saillie en dehors de l'orbite; deux mois après l'intervention, l'exophtalmie est manifeste chez seize tortues sur vingt-trois.

Sur l'ensemble des tortues opérées, treize décédèrent trois mois environ après l'intervention. Huit portaient une forte exophtalmie, et cinq avaient des yeux peu saillants ou aucune exophtalmie. Les dix autres animaux, dont huit étaient exophtalmiques, ont été sacrifiés en mars et au début de mai 1960, ainsi que des témoins normaux et des témoins craniectomisés, dont nous avions volontairement respecté la région épiphysaire. Chez les

animaux sans épiphyse, l'examen de la région cautérisée montre une zone de nécrose, dissociable à la pince, recouvrant un tissu cicatriciel très sain.

Cinq tortues présentant une forte exophtalmie reçurent, en une seule implantation au niveau de la cuisse, 50 cg d'un lyophilisat d'épiphyses de Mammifères. En moins de 10 jours, les globes oculaires avaient repris leur place. Les animaux ainsi traités ne pouvaient pas alors être différenciés des témoins normaux.



A. B.

A. Tortue normale femelle.
B. Tortue femelle 64 jours après l'épiphysectomie.
Noter la protrusion des globes oculaires.

L'examen anatomique de la région rétro-orbitaire des tortues présentant de l'exophtalmie, de celles traitées par le lyophilisat d'épiphyses et des témoins, ne nous a pas permis de déceler de différences.

En résumé, la destruction de la région épiphysaire entraîne, chez la Tortue, dans une proportion importante, une exophtalmie bilatérale, qui régresse par opothérapie. Cette Note préliminaire ne préjuge pas de nos recherches en cours, qui tendent à préciser le rôle de l'épiphyse dans la genèse des exophtalmies.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) R. J. GLADSTONE et C. P. G. WAKELEY, *The pineal organ*, 1940, Baillière, Tindall et Cox, Londres.

(2) W. BARGMANN, *Anat. des Menschen*, 6, n° 4, 1943, p. 309-502.

(3) L. THIEBLOT et H. LE BARS, *La glande pinéale ou épiphyse* (*Anatomie, histologie, physiologie, clinique*), Maloine, Paris, 1955, 203 pages.

(4) A. J. BRET et R. LEGROS, *Presse Médicale*, 67, 1959, p. 13.

(5) A. MOSZKOWSKA, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3685; 247, 1958, p. 1659.

PHYSIOLOGIE. — *Poids et délai de survie des larves nouveau-nées chez les Acridiens migrateurs. Données physiologiques.* Note de (*) MM. Frédéric O. Albrecht et Robert E. Blackith, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il résulte de travaux récents sur les Acridiens migrateurs que les larves nouveau-nées issues de parents groupés diffèrent de celles qui sont issues de parents solitaires par un poids plus élevé et un nombre moindre d'ovarioles. D'une manière générale, le poids de la larve femelle à l'éclosion est d'autant plus élevé que le nombre des ovarioles est plus petit ([1]), ([2]), ([3]).

Nous avons suggéré, sans connaître de façon précise la signification physiologique de ces différences pondérales, que les *gregaria* transmettent, par l'œuf, un potentiel de mobilité, les *solitaria* un potentiel de fertilité. On sait, d'autre part, qu'à la végétation normalement luxuriante de l'habitat solitaire pendant la période de croissance larvaire s'oppose, le plus souvent, la végétation parsemée et d'accès plus difficile de l'aire d'invasion des grégaires ([4]).

D'autre part, on a pu observer que la mortalité des Acridiens est la plus élevée pendant les premiers âges larvaires ([5]).

Il y avait donc lieu de rechercher, dans le cadre de nos études sur les causes des fluctuations d'effectifs chez les Acridiens, si les larves nouveau-nées de poids élevé, issues de parents groupés, résistaient mieux à des conditions de vie plus difficiles.

Le travail a porté sur les larves nouveau-nées de *Schistocerca gregaria* (Forsk.), *Nomadacris septemfasciata* (Serv.) et *Locusta migratoria migratorioides* (R. et F.).

Dans les 2 ou 3 h suivant l'éclosion, les larves d'une même oothèque sont pesées individuellement avec une approximation de 0,1 mg et sont ensuite divisées en trois lots. Le premier lot est immédiatement desséché dans une étuve à 70° C. Les larves de chacun des deux autres lots sont maintenues à jeun dans une étuve à 30° C, soit à 35 % d'humidité relative, soit à 100 % d'humidité relative. Les délais de survie individuels sont notés et les larves sont à nouveau pesées au moment de leur mort. Les cadavres sont desséchés comme ci-dessus. Les données chimiques correspondant aux trois lots sont comparées entre elles (*voir* publication ultérieure).

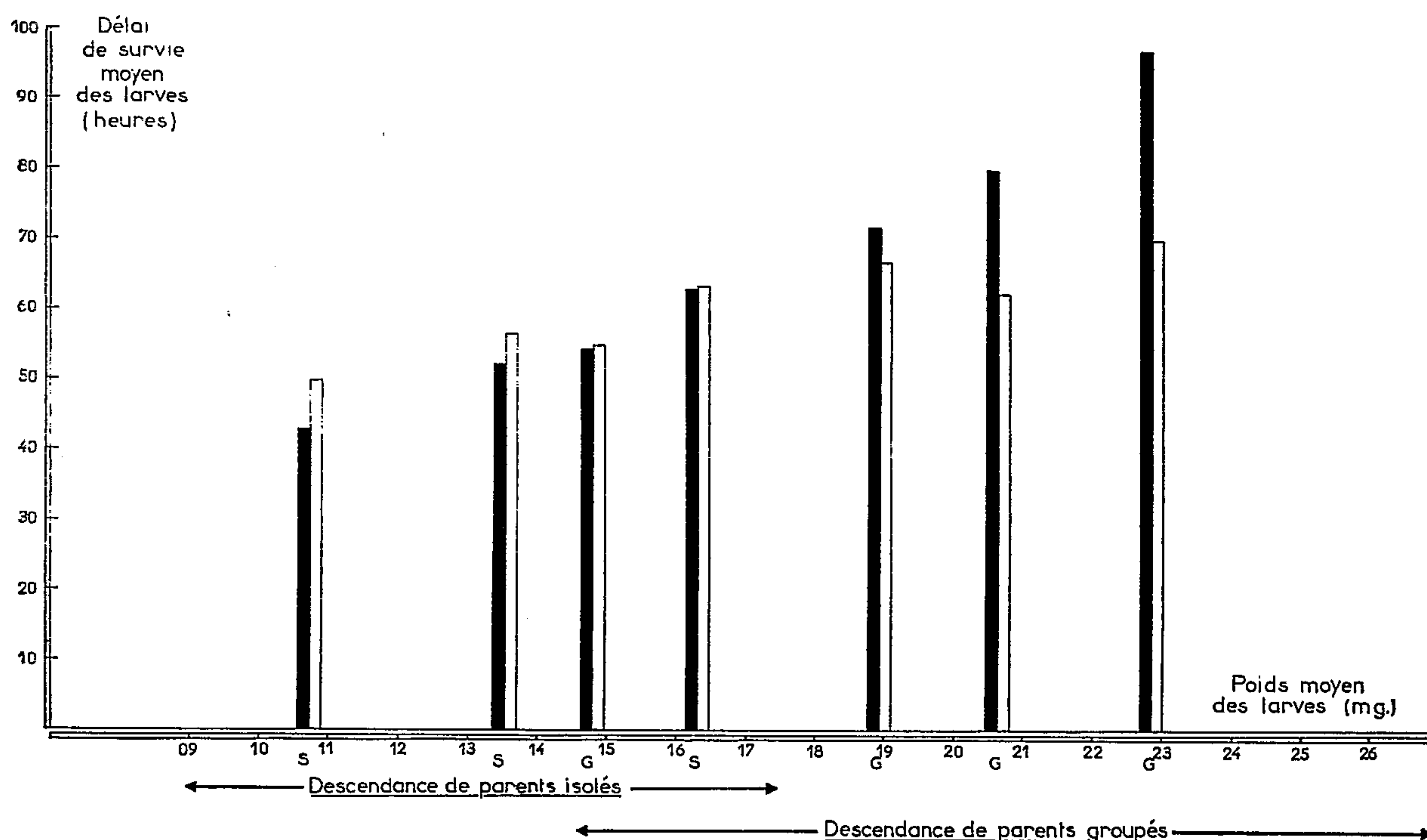
Chez les trois espèces citées ici, le délai de survie des larves maintenues à jeun est directement proportionnel à leur poids à l'éclosion.

Dans une atmosphère sèche (35 % d'humidité relative) et à 30° C, ce délai est de moyenne de 100 h pour l'ensemble des larves issues d'une ponte en grégaire, le poids moyen étant supérieur à 20 mg; il n'est que de 40 h pour la descendance d'une femelle solitaire, le poids moyen des larves ne dépassant pas 10 mg. Les poids et les taux de survie des larves

peuvent donc varier presque du simple au triple, suivant que les parents ont été maintenus isolés ou groupés.

Ce rapport entre le poids et le délai de survie existe également chez les larves de poids différents issues d'une *même* oothèque.

Lorsque, chez les trois espèces, les larves de poids faible sont maintenues à la même température, mais à 100 % d'humidité relative, leur survie est prolongée de 10 h environ, ce qui revient à dire que les larves



Schistocerca : Délai de survie à 30° C des larves nouveau-nées provenant de parents isolés et groupés. Pour chacune des pontes, ces délais sont représentés par une colonne noire (lot des larves maintenues à 35 % d'humidité relative) et une colonne blanche (lot des larves maintenues à 100 % d'humidité relative).

de provenance solitaire sont mieux adaptées à une humidité élevée. Mais l'on observe des différences spécifiques importantes pour les larves *de filiation grégaire*. Pour *Schistocerca*, les larves sont mieux adaptées à un habitat sec puisque leur délai de survie, qui atteint 100 h à 35 % d'humidité relative, tombe approximativement à 70 h à 100 % d'humidité relative. Par contre, chez *Nomadacris*, la phase grégaire se trouve avantagée par un degré hygrométrique élevé : le potentiel de survie peut être prolongé de 20 h. Le cas de *Locusta* est intermédiaire : les plus grosses larves survivent quelques heures de moins à 100 % d'humidité relative.

Ces différences de vitalité sont à rapprocher des conditions écologiques dans lesquelles vivent les Acridiens. Alors que la phase solitaire ou « végétative » se déplace dans un milieu humide ou marécageux (aires grégari-

gènes : *Nomadacris*, *Locusta*) nos observations montrent que les jeunes larves issues de parents solitaires supportent mieux un degré hygrométrique élevé. D'autre part, le groupement des parents dans l'aire d'invasion aboutit à l'éclosion de larves qui survivent plus longtemps que les larves d'origine solitaire dans des conditions moins favorables. Il y a lieu d'insister sur la résistance à l'humidité plus faible des jeunes larves grégaires de *Schistocerca*, criquet des régions désertiques, et plus grande des larves de *Nomadacris*, criquet des régions marécageuses.

Il résulte de cette étude et de nos travaux précédents que lorsque les conditions de milieu ne permettent pas le maintien de la population sans changement de densité, le fonctionnement ovarien agit dans le sens d'une plus grande diversité de taille des larves à l'éclosion; cette diversité des larves (forme *transiens*) assure, quelle que soit l'évolution des conditions du milieu, la survie d'une partie des individus. Cet état de choses est particulièrement remarquable chez *Schistocerca*, où tout cycle ovarien peut produire une minorité de larves du type « phasaire » diamétralement opposé à celui des parents.

Cette diversité des larves représente un facteur d'adaptation à des conditions de milieu diverses, une certaine mortalité larvaire en étant la rançon. Comme nous l'avions déjà fait remarquer ([6]), à côté de ce polymorphisme conditionné par l'ensemble des facteurs externes ayant agi sur les parents, un polymorphisme d'origine génétique est, dans d'autres espèces, en rapport avec le mécanisme homéostatique ([7]), ([8]).

(*) Séance du 9 mai 1960.

([1]) F. O. Albrecht, M. Verdier et R. E. Blackith, *Bull. Biol. France et Belgique*, 4, 1958, p. 349.
([2]) F. O. Albrecht, *Bull. Biol. France et Belgique*, 4, 1959, p. 414.
([3]) M. Papillon, *Bull. Biol. France et Belgique*, 2, 1960.
([4]) J. S. Kennedy, *Biol. Rev.*, 31, 1956, p. 349.
([5]) O. W. Richards et N. Waloff, *Anti-Locust Bull. Lond.*, n° 17, 1954.
([6]) F. O. Albrecht et R. E. Blackith, *Evolution*, U. S. A., 11, 1957, p. 166.
([7]) I. M. Lerner, *Genetic Homeostasis*, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1954.
([8]) M. J. D. White, *Animal Cytology and Evolution*, Cambridge University Press, 1954.

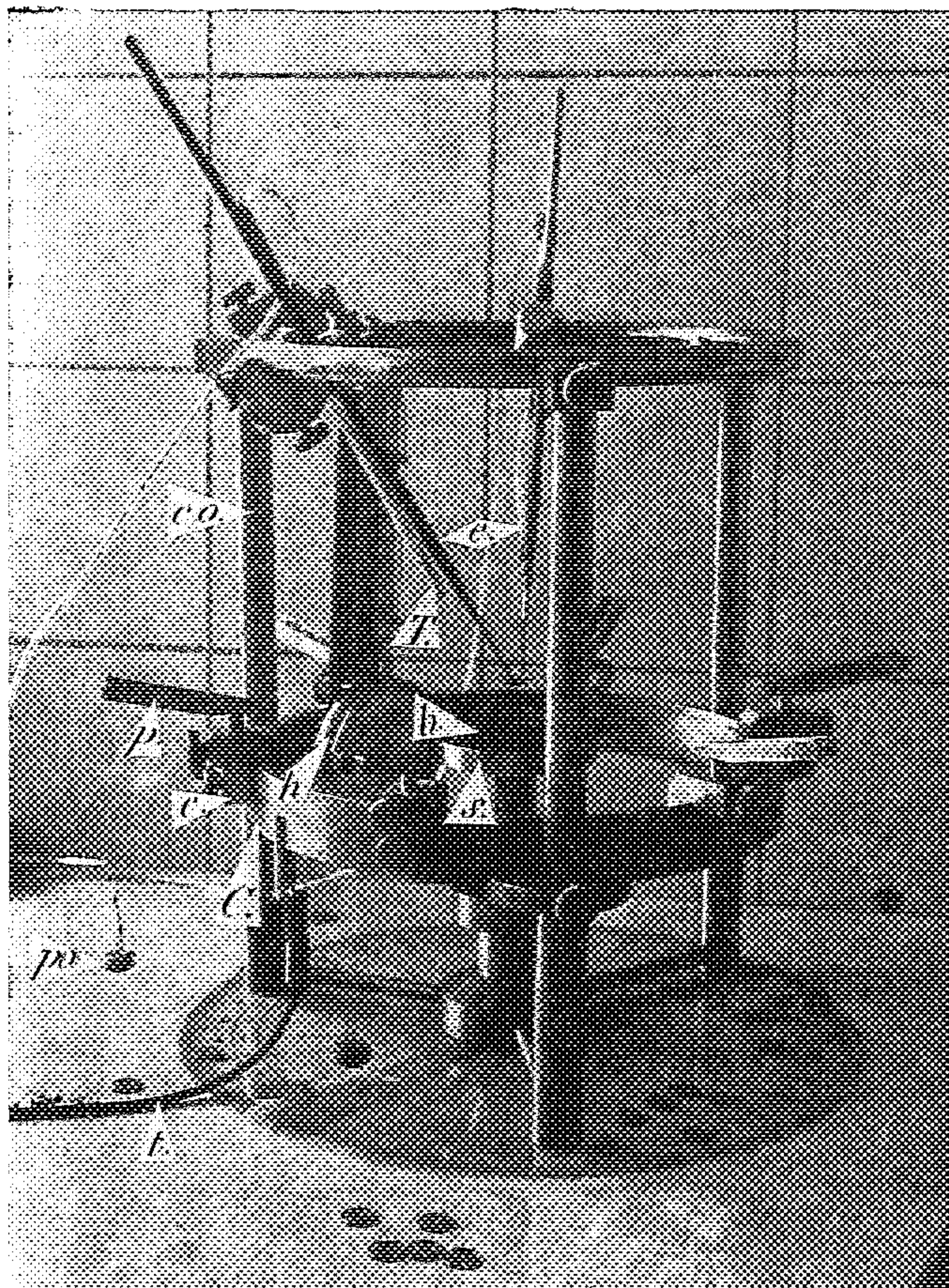
PHYSIOLOGIE CARDIAQUE. — *Prolégomènes à l'extensométrie cardiaque expérimentale.* Note de M. **Boris Rybak**, transmise par M. François de Gaudart d'Allaines.

La contraction automatique du cœur exige une certaine catalyse mécanique ([1]), soit que celle-ci relève du remplissage cardiaque par le sang ou un liquide physiologique perfuseur avec distension des fibres ([2]), soit qu'elle relève de l'agitation du milieu dans lequel est plongé le cœur ([3]) ou de la traction établie sur cœur ouvert ou intact ([1]). Or, dans le cas du cœur ouvert particulièrement — c'est-à-dire dans le cas du passage d'une surface fermée à une surface ouverte — les tractions exercées sur les préparations n'ont pas été formulées quantitativement. Un extensomètre à charge constante a été construit (cliché I, échelle 1/2 environ) dans le but de définir les efforts nécessaires ou excessifs au niveau cardiaque.

	Dimensions de la préparation (mm).				
Charge totale (mg).	Longueur totale.	Longueur auriculaire maximale.	Longueur ventriculaire maximale.	Largeur auriculaire maximale.	Largeur ventriculaire maximale.
6 × 10	9,5	4,5	5	8	8
6 × 60	10,5	5,5	5	8	8
6 × 120	12	7	5	9	8
6 × 810	14	9	5	11	9
6 × 1 000	16	10	6	13	10
6 × 3 000	18	11	7	15	11
6 × 5 000	19	12	7	16	12

Il s'agit d'un support cylindrique en acier inoxydable constitué par six potences (*p*) orientables chacune à 360° dans le plan horizontal, montées sur six curseurs (*c*) mobiles le long d'un cadran gradué en angles, l'ensemble constituant ainsi une sorte d'alidade. Au centre un support (*s*), solidaire par sa base du reste de l'appareil et dont la hauteur est facilement modifiable par vissage ou dévissage, permet de disposer le bloc de paraffine noircie dans la masse (*b*) sur lequel la préparation cardiaque repose. Pour l'instant seuls des cœurs *in toto* ou des fragments de cœur intacts ou ouverts d'animaux poïkilothermes (Myxine, Grenouille, Tortue grecque) ont été étudiés avec ce nouvel appareil qui : 1° autorise l'investigation avec une entité cardiaque reposant par une de ses faces sur la paraffine et qui 2° ouvre la voie d'une nouvelle manière de maintenir une entité cardiaque en contractions spontanées prolongées, à savoir *en supension horizontale*, c'est-à-dire de telle sorte que la préparation est complètement soulevée, soutenue seulement par les charges (*po*). L'avantage *princeps* du montage en suspension est qu'il permet d'accéder dans *tous* les axes et plans à la connaissance endocardique et épicardique du système considéré (analyse en

dérivation transpariétale notamment comme je le montrerai ailleurs). La fixation de la préparation se fait à l'aide de petits hameçons prolongés par des fils de nylon auxquels sont appendues des charges. Celles-ci, pour un cœur total, sont au nombre de six et on les applique généralement



selon des angles égaux de 60°; chacun des six attelages hameçon-fil ayant été choisi d'un poids de 10 à 25 mg pour le cœur de Grenouille, l'étude gravimétrique peut aller de ces poids à 11 g et c'est finalement des charges totales allant de 60 mg à 66 g qui sont applicables à la préparation cardiaque. Un hygromètre à cheveu (*h*) donne le pourcentage d'humidité près de cette préparation qui, en suspension, est imbibée à intervalles réguliers par des volumes identiques de la solution physiologique choisie et l'on entrecoupe ces imbibitions de rinçages abondants et fréquents destinés à limiter la concentration saline par évaporation, tandis que dans le montage sur paraffine, la préparation est plongée généralement dans un volume défini de solution physiologique et de telle façon, pour certains volumes, qu'elle soit entre deux eaux afin de limiter les frottements, faibles d'ailleurs, entre la paraffine et le plan cardiaque qui lui fait face. Un thermomètre (T),

dont le réservoir est voisin du myocarde, fournit la température de l'ambiance. Pour la détection ou la stimulation électriques des colonnettes (*co*) solidaires de l'alidade supportent à leur sommet un cercle sur lequel peuvent se déplacer des noix de fixation auxquelles sont adaptées des électrodes (*e*); l'ensemble de l'extensomètre est mis à la terre (*t*).

Les résultats dont il sera fait état ici sont extraits uniquement de l'analyse du cœur entier de Grenouille.

1. *Modifications dimensionnelles :* Soit un cœur ouvert et fonctionnel pesant 96 mg poids humide, âgé de 1 h, reposant sur la paraffine dans 0,5 ml de solution de Ringer; 21,5° C; 47 % d'humidité (tableau) :

a. l'extensibilité auriculaire est plus grande que l'extensibilité ventriculaire;

b. dans le ventricule l'extensibilité longitudinale est *plus grande que* l'extensibilité latitudale.

2. La *catalyse mécanique par traction* ressortit désormais à l'étude quantitative. Par exemple pour un cœur de 75 mg soumis à 6 × 10 mg de charge, en 27 mm à 20° C la fréquence contractile a diminué de moitié mais il suffit de porter la charge à 6 × 60 mg pour qu'en 28 mn elle se fixe au rythme initial (soit 54 battements/mn). Lorsque les charges croissantes sont appliquées sans une certaine latence sous une charge insensible, il faut généralement des charges de 6 × 100 mg à 6 × 200 mg pour stabiliser le rythme; on définit ainsi des *charges critiques de rythme.*

3. *La structure des trains de potentiels* ne se modifie pas considérablement tant qu'on reste dans une zone de réversibilité; autrement dit *pour des charges faibles*, le passage d'une charge critique établissant le rythme stabilisé à une charge croissante et le passage de retour à la charge initiale se fait sans hystérésis marquée, les tracés ayant sensiblement la même allure. Par contre à partir d'une certaine surcharge, par exemple pour 6 × 3 g, l'amplitude des déflexions de chaque train d'ondes diminue tandis que l'intensité de la contraction s'atténue; c'est alors *la charge critique d'amplitude.* La morphologie des trains de potentiels peut être suivie systématiquement dans diverses conditions de charges.

La charge critique de rythme confirme et étend les résultats de Pathak (4) obtenus sur cœur de Grenouille par voie hydrostatique; la charge critique d'amplitude correspond à un cœur hypodyname. Les problèmes de la physiologie cardiaque sont désormais posés en termes quantitatifs de résistance des matériaux.

(1) B. RYBAK, *A medicina contemporanea*, Lisboa, 76, 1958, p. 295.
(2) E. H. STARLING, *The law of the heart. Linacre Lecture*, London, 1918.
(3) B. RYBAK, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1411.
(4) C. L. PATHAK, *Amer. J. Physiol.*, 192, 1958, p. 111.

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Modification de la sensibilité des follicules ovariques à la gonadostimuline après hypophysectomie chez la Ratte adulte.* Note de MM. **Claude Aron** et **Léopold Asch**, présentée par M. Robert Courrier.

Des expériences menées chez des rattes adultes hypophysectomisées depuis 6 à 24 jours montrent que la sensibilité des follicules ovariques à la gonadostimuline décroît considérablement chez la ratte hypophysoprive.

Nous avons montré, en des travaux antérieurs, l'importance de facteurs intrinsèques, d'origine ovarienne, dans le déterminisme de la lutéinisation et, notamment, le rôle joué par l'état évolutif des ovisacs dans leur aptitude à subir la transformation lutéinique [(1) à (7)].

Il nous est apparu, en effet, précisant ainsi les observations faites par Saunders et Cole (1936) chez des rattes de 15 à 25 jours (8), que la sensibilité des follicules ovariques à la gonadostimuline s'accroissait chez la ratte avec l'âge des animaux au cours de la prématurité sexuelle. En outre, nous avons constaté que la sensibilité des ovisacs augmentait encore avec l'avènement de la maturité sexuelle et, enfin, qu'elle s'accroissait, au cours du cycle œstral, de façon statistiquement significative, du 1er au 2e jour de cycles de 4 jours.

Aussi nous sommes-nous demandé si, chez la Ratte hypophysectomisée dont l'évolution folliculaire n'excède pas le stade d'ovisacs secondaires de très petit diamètre, nous n'observerions pas une diminution de la sensibilité des follicules ovariques à la gonadostimuline par rapport à celle offerte, non seulement par des rattes adultes entières, mais même par des rattes prématures de 40 à 60 g. Car, chez celles-ci et celles-là, l'hormone gonadotrope agit évidemment sur des follicules ayant atteint un état de développement beaucoup plus avancé que chez l'animal hypophysectomisé.

Conduites des expériences. — Des rattes adultes de souche Wistar, pesant de 140 à 190 g, ont été hypophysectomisées et sacrifiées de 6 à 24 jours après l'opération. Seuls ont été retenus, évidemment, les résultats enregistrés chez les animaux ne présentant à l'autopsie aucun reste hypophysaire.

11 rattes ont servi de témoins; 28 autres ont reçu, de 6 à 23 jours après l'ablation de l'hypophyse, une dose unique d'extrait de préhypophyse fraîche de Bœuf administrée par la voie sous-cutanée. Les quantités de préhypophyse injectées ont été de 125 mg (11 animaux), 250 mg (8 animaux) et 500 mg (9 animaux).

En tous les cas les ovaires ont été débités en coupes sériées, colorés à l'hématoxyline-éosine et soumis à un examen histologique.

Résultats expérimentaux. — Il importe tout d'abord de souligner que l'image offerte par l'ovaire des animaux hypophysectomisés-témoins n'a

pas différé sensiblement d'un animal à l'autre, que le sacrifice ait été pratiqué de 6 à 12 jours ou de 15 à 24 jours après l'hypophysectomie.

En 9 cas sur 11, on effet, le diamètre des ovisacs n'excédait pas 300 μ. En deux cas, il atteignait 350 μ.

On notera ensuite, comme le révèle le tableau ci-dessous, que les injections de doses d'extrait préhypophysaire allant de 125 à 500 mg n'ont provoqué dans l'ensemble des cas, quel qu'ait été d'ailleurs, dans les limites de nos expériences, le délai écoulé après l'hypophysectomie, et comparativement à l'aspect présenté par les rattes non traitées et hypophysectomisées, qu'une faible croissance folliculaire, et qu'exceptionnellement seulement elles ont abouti à la formation de corps jaunes à ovule inclus au tout début de leur développement et n'excédant pas un diamètre de 600 μ.

Tailles folliculaires maximales.	Doses d'extrait préhypophysaire.		
	125 mg.	250 mg.	500 mg.
Follicules de 300 à 400 μ...............	3 cas	2 cas	3 cas
» 400 à 450 μ...............	5 »	4 »	2 »
» 450 à 500 μ...............	2 »	1 »	2 »
» 500 à 600 μ...............	1 »	1 »	2 »
Corps jaunes à ovule inclus............	1 »	–	1 »

Discussion des résultats et conclusion. — Si l'on se réfère aux effets de la gonadostimuline que nous avons notés chez des rattes adultes entières, soumises le 1er jour du cycle à l'action de doses de 125 à 250 mg d'extrait préhypophysaire ([9]), on constate que la sensibilité des ovisacs à l'hormone gonadotrope décroît de façon considérable chez la Ratte mûre à la suite de l'hypophysectomie.

Chez la Ratte entière, en effet, les doses ci-dessus notées ont provoqué la formation, soit de corps jaunes post-ovulatoires, soit de corps jaunes à ovule inclus chez chacun des 19 animaux traités alors que chez la Ratte hypophysectomisée on n'a observé qu'un effet discret de croissance folliculaire pour des doses égales ou supérieures d'extrait et, exceptionnellement seulement, des phénomènes de lutéinisation portant sur des ovisacs encore peu développés.

Il apparaît donc, conformément à nos observations antérieures, que la réponse de l'ovaire à la gonadostimuline est conditionnée par l'état de développement des ovisacs au moment où ils subissent l'action de cette hormone et que l'interprétation des résultats enregistrés chez l'animal hypophysectomisé, en matière de physiologie ovarienne, doit tenir compte d'une profonde modification, dans le sens d'une forte diminution, de la sensibilité folliculaire à la gonadostimuline.

La ratte adulte se comporte donc, de ce point de vue, comme la ratte prémature chez laquelle, selon Williams ([10]), ([11]), l'ovaire perd, dès le 7e jour qui suit l'hypophysectomie, la faculté de réagir par des pontes ovulaires à l'administration de sérum de jument gravide.

(1) Cl. Aron et L. Asch, *C. R. Ass. Anat.*, n° 89, 1956, p. 204.
(2) Cl. Aron et L. Asch, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 2240.
(3) Cl. Aron et L. Asch, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 418.
(4) Cl. Aron, R. Gandar et L. Asch, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 595.
(5) Cl. Aron, L. Asch et R. Gandar, *Ann. Endocrinol.*, 19, 1958, p. 603.
(6) Cl. Aron, L. Asch et R. Gandar, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 644.
(7) Cl. Aron et L. Asch, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.* (sous presse).
(8) F. J. Saunders et H. H. Cole, *Proc. Soc. Exp. Biol. med.*, 33, 1936, p. 504.
(9) Cl. Aron et L. Asch, *loc. cit.*
(10) P. C. Williams, *J. Endocrinol.*, 4, 1944-1946, p. 127.
(11) P. C. Williams, *Ciba Foundation Colloq. on ageing.*, 2, 1956, p. 59.

(Institut d'Histologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg.)

BIOLOGIE. — *Sur une lignée hypodactyle chez le Rat albinos.* Note de MM. **Michel Sabourdy** et **Branko Bozić**, présentée par M. Robert Courrier.

Une femelle hypodactyle, apparue dans notre souche de Rat Wistar (WG), accouplée à un frère à phénotype normal, a été à l'origine d'une lignée nouvelle, caractérisée par l'apparition constante, à travers les générations, d'individus atteints de la même anomalie. Le recensement de la descendance de 35 femelles de cette lignée, normales ou aberrantes, a montré qu'environ 18 % d'animaux sont hypodactyles. La lignée, actuellement à sa 7e génération, ne peut être maintenue qu'en hétérozygotie, les mâles phénotypiquement aberrants étant complètement stériles. L'étude de cette mutation, intéressante du point de vue évolutif, dont la brève description est contenue dans cette Note préliminaire, nous a paru être d'un intérêt certain.

L'hypodactylie (ou ectrodactylie) caractéristique se traduit par un état tridactyle des quatre extrémités. Au pied, le pouce a son aspect habituel, avec un métatarsien très raccourci; le doigt moyen semble correspondre au 3e doigt du pied normal, mais avec un métatarsien sensiblement plus court et dont l'épiphyse proximale, très élargie, porte parfois, du côté du pouce, un processus spiniforme, vestige probable de l'index disparu. Le métatarsien du petit doigt garde sa position et son aspect, sans être raccourci. La main est plus uniformément modifiée. Le trait dominant de chaque membre, c'est le très fort raccourcissement de la partie distale par rapport aux os longs. L'étude anatomique détaillée ne permet de constater qu'une légère fluctuation dans le degré et le sens de la coalescence des distaux du carpe et du tarse, les premiers variant de 2 à 4, les seconds de 3 à 4 éléments. Mais le trait saillant et fondamental, le nombre des doigts, reste pratiquement constant : sur 117 individus hypodactyles, 6 seulement s'écartaient légèrement du type tridactyle « normal » (un cas de réduction à quatre doigts aux mains avec pentadactylie et syndactylie partielle aux pieds, quelques cas à deux doigts à l'une des mains, etc.). Par la suite est encore apparu un cas, franchement intermédiaire, avec des extrémités à quatre doigts.

La malformation des membres s'accompagne, chez certains individus, d'une déviation du museau, mutation déjà connue chez la Souris (Keeler, « twisted nose ») (1); elle se manifeste chez environ la moitié des animaux hypodactyles, avec une expressivité très variable.

D'autres petites anomalies, concernant la colonne vertébrale, étudiées chez la Souris et dont les facteurs génétiques responsables ne sont pas bien connus, se rencontrent également dans notre lignée (soudures entre vertèbres, dystopies, foramen imperfectum, absence de canal artériel). Les soudures sont fréquentes au niveau cervical (axis + 3e vertèbre

cervicale), mais il n'y a pas de sacralisation anormale ni des variations dans le nombre des autres vertèbres (caudales exceptées), contrairement à ce qui a été observé chez la Souris. Il ne semble pas que ces malformations soient liées aux facteurs qui déterminent le caractère principal de la lignée, car on les retrouve également dans d'autres souches. Par contre, des déficiences sur le plan physiologique ou histologique (croissance générale ralentie, croissance des incisives exagérée, azoospermie, sensibilité à l'anesthésie) frappent régulièrement les animaux aberrants.

Les malformations congénitales des membres à déterminisme génétique sont connues surtout chez la Souris (oligodactylie expérimentale, syndactylie, hypodactylie, polydactylie) où elles présentent toujours une grande variabilité d'un individu à l'autre, les quatre membres n'étant non plus atteints de la même manière. Chez nos rats, par contre, ce qui frappe en premier lieu, c'est la réduction à trois doigts à partir d'un état pendactyle normal. Cette mutation s'apparente le plus à la mutation recessive oligodactyle (o) obtenue chez la Souris par P. Hertwig ([2]) par irradiation, mais dans ce cas, l'irrégularité dans les modalités d'expression de la malformation était encore importantes, malgré une symétrie habituelle, avec des différences entre les membres antérieurs et postérieurs. Il est probable qu'une relation doit exister entre le caractère morphologiquement tranché de la mutation décrite et la plus grande uniformité génétique du Rat par rapport à la Souris.

La régularité qui se manifeste dans ces phénomènes de réduction, soulève la question de la nature du processus qui modifie la morphogénèse normale. Des nombreuses malformations des membres ont été expliquées par l'action d'un liquide qui se concentre aux extrémités sous forme de « bulles », provoquant le plus souvent des épanchements sanguins et qui altèrent les processus morphogénétiques. D'après certains auteurs (Bonnevie) ([3]), il s'agirait du liquide cérébrospinal qui, produit en excès, s'infiltrerait le long des membres. D'autres auteurs ont fait connaître des actions tératogènes d'origine humorale (Jost) ([4]). Sans qu'il soit encore possible d'affirmer quoi que ce soit dans ce cas concret, on peut raisonnablement douter que des effets symétriques et réguliers puissent être exclusivement produits par les mêmes facteurs qui, ailleurs, provoquent des perturbations imprévisibles et capricieuses; d'autre part, l'examen macroscopique de nouveau-nés ainsi que des embryons avancés ne nous a jamais montré des renflements ni des lésions quelconques. Une action des processus de même nature que ceux qui sont à l'œuvre dans un développement normal nous semble plus plausible.

([1]) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 15, 1929, p. 838-839.
([2]) *Proc. VII Internat. Genet. Congr.*, 1941, p. 145-146.
([3]) *J. exp. Zool.*, 67, 1934, *p.* 443-520.
([4]) *Arch. franç. Pédiat.*, 10, 1953, *p.* 865-870.

(*Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération des antennes de l'Isopode* Idotea baltica (*Aud.*). Note (*) de Mlle **Jacqueline Varèse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'extirpation totale d'une antennule ou d'une antenne avec une portion plus ou moins étendue des téguments voisins, même accompagnée de l'ablation d'une partie du système nerveux central, étant presque toujours suivie d'une régénération normale ([1]), on est conduit à rejeter, pour les appendices du Crustacé *Idotea baltica*, la notion de « territoires de régénération » limités à propriétés morphogénétiques spécifiques et à envisager leur régénération comme impliquant une nouvelle détermination dans un épiderme cicatriciel non spécifique. Afin de préciser les conditions de cette détermination, j'ai étudié la régénération après ablation de portions de la paroi céphalique englobant plusieurs des quatre appendices et pouvant chevaucher le plan sagittal. Les animaux ont toujours été opérés après une mue et j'ai observé de deux à cinq mues post-opératoires.

A. *Antennules et front.* — 1° L'ablation d'une antennule avec la portion de front comprise entre les deux antennules n'est suivie de régénération que dans 40 % des cas.

2° L'ablation des deux antennules avec la région comprise entre les deux ne provoque qu'une cicatrisation dans 85 % des cas. Dans les autres cas, on obtient une antennule ou deux antennules soudées par leur article basal, mais jamais de régénération normale.

3° Le résultat est tout différent si l'on enlève en outre le processus frontal. La régénération est alors normale dans 40 % des cas et l'on observe les anomalies suivantes : absence de régénération, régénération d'une seule antennule, de deux antennules soudées, régénération de trois et même de quatre antennules. Enfin, j'ai observé dans un cas la régénération des deux antennules avec une antenne supplémentaire située à proximité de l'antenne normale d'un côté du corps.

4° L'extirpation du front seul, les antennules restant intactes, détermine, dans 10 % des cas, le développement, sur l'emplacement de la surface extirpée, d'une ou de deux antennules supplémentaires, phénomène comparable à l'homœose substitutive.

Dans toutes ces expériences, les antennules occupant une position médiane ou sub-médiane peuvent être droites ou gauches, mais j'ai observé dans certains cas des appendices à symétrie bilatérale sans latéralité. D'autre part, lorsqu'il apparaît deux antennules supplémentaires après ablation du front, l'antennule située à droite est gauche et réciproquement : chaque organe supplémentaire est symétrique de l'organe normal voisin par rapport au plan qui les sépare.

La détermination antennulaire est donc possible dans toute une région

chevauchant le plan sagittal et dans laquelle la zone médiane du processus frontal semble jouer un rôle prépondérant. Le nombre des organes reproduits est très variable et la symétrie bilatérale n'est souvent pas rétablie. Ajoutons que les interventions peuvent déterminer l'apparition de malformations dans le clypeus et le labre non directement touchés, malformations qui régressent par la suite.

B. *Antennules et antennes.* — 5° L'extirpation simultanée de l'antennule et de l'antenne d'un côté du corps est suivie, dans 60 % des cas, d'une régénération normale mais fournit également diverses anomalies : régénération de l'antennule seule, de l'antenne seule, régénération de deux antennules, d'une antennule et d'une antenne soudées par leur article basal.

6° L'extirpation simultanée d'une antenne et des deux antennules n'est suivie de régénération normale que dans le tiers des cas. Les anomalies observées sont l'absence totale de régénération, la régénération de l'antenne et d'une seule antennule, la régénération de l'antenne seule.

7° L'extirpation simultanée des quatre appendices avec le front n'est que rarement suivie d'une régénération normale. Dans tous les cas, cependant, il y a régénération des deux antennes.

Dans les cas où l'antenne est extirpée, on observe souvent une hypertrophie compensatrice durable de la joue voisine non intéressée par l'intervention.

Ces résultats sont remarquables par la proportion inaccoutumée (environ 50 %) des anomalies portant sur le nombre et la nature des organes régénérés et, notamment, des organes surnuméraires (5 % des opérés). La diversité des résultats, le développement d'antennes typiques à l'emplacement des antennules normales et le développement d'antennules à l'emplacement des antennes confirment l'absence de « territoires de régénération » antennulaire et antennaire à propriétés morphogénétiques définitivement fixées et à limites définies. On n'observe pas, cependant, d'organes morphologiquement intermédiaires entre les deux types d'appendice. La régénération implique une nouvelle distribution des propriétés morphogénétiques qui s'effectue sur l'ensemble d'un territoire céphalique englobant au moins les quatre appendices avec les régions voisines.

En résumé, l'ablation de portions de tégument céphalique englobant plusieurs antennules ou antennes est fréquemment suivie de régénérations anormales par le nombre et la nature des appendices, qui excluent l'hypothèse de « territoires de régénération » distincts pour chaque appendice. La partie ventrale du front peut être remplacée par des antennules supplémentaires.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) M. Bossuat, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2530.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Mise en évidence anatomique et expérimentale des glandes androgènes de* Sphæroma serratum *Fabricius* (*Isopode, Flabellifère*). Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Pierre Juchault**, transmise par M. Albert Vandel.

Le cordon cellulaire accolé à la vésicule séminale, au niveau du Ve segment thoracique de *Sphæroma serratum*, décrit auparavant sous le nom « d'oviducte vestigial », est une glande androgène. Il existe une autre glande androgène, accolée aussi à la vésicule séminale, et située au niveau du VIe segment thoracique. L'implantation chez une ♀, de ces deux amas provoque l'apparition des caractères sexuels externes mâles.

L'examen de l'appareil génital de *Sphæroma serratum* effectué par dissection et montage *in toto* des gonades et complété par l'étude histologique sur des coupes sériées a montré l'existence d'un cordon cellulaire s'insérant par une base bifide sur la vésicule séminale, du côté externe au niveau du Ve segment thoracique.

Leichmann (1) chez une espèce voisine : *Sphæroma rugicauda* (Leach) avait déjà décrit une formation semblable. Plus récemment, Mlle Pigeault (2) chez *Sphæroma serratum* a considéré ce cordon cellulaire comme la persistance d'un oviducte vestigial. L'analogie présentée par cette formation, avec la glande androgène que nous avons décrite (3) chez deux représentants Oniscoïdes de la série Tylienne nous a conduits à étudier la structure histologique de cet organe chez le Sphérome. Ce filament cellulaire d'une largeur uniforme de 40 μ peut mesurer jusqu'à 2 mm de long chez un ♂ adulte. Il s'insère sur la vésicule séminale par une base de 400 μ de large. Il est constitué par de nombreuses cellules à noyau arrondi de 5 μ de diamètre, très riche en chromatine, à nucléole bien visible, et dont le cytoplasme se colore à la gallocyanine. Il existe aussi, à la périphérie de ce cordon, de petites cellules pariétales assez rares, au noyau fusiforme (7 μ de long sur 2 μ de large), dont le cytoplasme ne se colore pas à la gallocyanine. Ce cordon gagne la face ventrale et se perd dans du tissu mésenchymateux du côté interne de la base d'insertion du Ve péreiopode.

Au niveau du VIe segment thoracique existe également un amas cellulaire de forme lenticulaire ayant une base de 370 μ de diamètre et atteignant 180 μ de haut. Il est accolé à la vésicule séminale, du côté externe. Il est constitué de cellules à noyau arrondi ou ovoïde de 5 à 6 μ de diamètre, riche en chromatine, dont le cytoplasme se colore à la gallocyanine. Quelques rares cellules à noyau fusiforme, semblables aux cellules périphériques du filament du Ve segment thoracique constituent l'enveloppe conjonctive de cet amas cellulaire.

Les utricules testiculaires se prolongent par un filament, constitué par un très petit nombre de cellules et semblant purement conjonctif.

La démonstration expérimentale du rôle sécréteur d'hormone ♂ joué

par les amas du Ve et du VIe segments thoraciques a été effectuée par des implantations.

— 3 ♀ ayant reçu le filament du Ve segment thoracique ont présenté l'apparition d'un *appendix masculina* à l'endopodite de la deuxième paire de pléopodes ainsi qu'une évolution, plus ou moins poussée, de la morphologie de l'antenne dans le sens ♂ par multiplication du nombre et de la longueur des soies des premiers articles.

— 1 ♀ ayant reçu l'amas cellulaire du VIe segment thoracique a présenté également l'apparition d'un *appendix masculina* et une masculinisation de l'antenne, ainsi que l'apparition de deux apophyses génitales à la face ventrale du VIIe segment thoracique.

Ces résultats confirment l'étude histologique et permettent d'assimiler ces deux amas cellulaires à des glandes androgènes.

Cette disposition du tissu sécréteur de l'hormone mâle au niveau du Ve et du VIe segment thoracique étend donc à un représentant du sous-ordre des Flabellifères l'observation effectuée chez les Oniscoïdes (3), d'une répartition métamérique de ce tissu, liée à une métamérisation des tractus de la gonade.

Les descriptions des gonades des deux sexes données par Leichmann (1) et Mlle Pigeault (2) ne laissent aucun doute en effet sur la métamérisation initiale des tractus, ce qui étend aux Sphéromiens l'observation faite par Legrand et Vandel (4) chez les Oniscoïdes supérieurs et par Legrand et Juchault (5) chez les *Tylidæ*.

La similitude de la disposition des glandes androgènes d'*Helleria brevicornis* et de *Sphæroma serratum* est remarquable. Elle rend tout à fait probable l'hypothèse que la glande androgène du Ve segment thoracique de *Sphæroma* correspond, comme l'affirme Mlle Pigeault, à l'équivalent de l'oviducte qui, comme chez *Helleria*, subit précocement après la naissance une évolution dans le sens endocrine.

Il serait à vérifier par une étude du développement de la gonade que la glande androgène du VIe segment correspond elle aussi, à un tractus, présent chez les Oniscoïdes, mais non encore décrit chez les Sphéromiens.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) *Bibliotheca Zoologica*, part. 10, 1891, 44 pages, 8 planches, J. R. Micr., p. 737.

(2) *Trav. Inst. Sc. Cherif.*, *Ser. Zool.*, no 13, 1957, 60 pages.

(3) J.-J. Legrand et P. Juchault, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 764.

(4) *Bull. Biol. France-Belgique*, 82, 1948, p. 79-94.

(5) J.-J. Legrand et P. Juchault, *C. R.*, *Soc. Biol.*, Paris, séance du 27 février 1960 (sous presse).

ÉCOLOGIE. — *Diapauses spontanée et provoquée chez le Lumbricide* Eophila dollfusi *Tétry.* Note (*) de Mlle **Monique Boulot** et M. **Alain Gallissian**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Eophila dollfusi, espèce décrite par Tétry [1] sur un exemplaire unique provenant du Vaucluse a été trouvée en abondance au Jardin botanique de Marseille, en divers points de la région marseillaise et à Nîmes, toujours dans des jardins cultivés. Cette espèce est sujette à une diapause estivale analogue à celles qui ont été étudiées par Avel [2], Abeloos et Avel [3], J. Michon [4] chez divers autres Lumbricides.

1. *Diapause spontanée.* — Les individus maintenus au laboratoire dans des conditions constantes et sensiblement optimales du point de vue de l'humidité, de l'alimentation (feuilles de Tilleul) et de la température (18°) ont présenté en janvier un développement maximum de leurs caractères sexuels. A partir de la fin d'avril et au plus tard en juillet, 40 % de ces individus d'âges variés sont entrés en diapause. Cet état, précédé par une diminution de l'appétit des Vers, est défini par l'immobilité et le jeûne à l'intérieur d'une logette de terre dans une attitude enroulée caractéristique. Il s'accompagne d'une réduction du poids corporel à 60 % de sa valeur initiale et, après quelques semaines de repos, de l'apparition du pouvoir de régénération de la queue chez les animaux amputés. Le pouvoir de régénération de la tête persiste en toute saison.

L'état de diapause apparu spontanément dure cinq à six semaines et cesse également spontanément lorsque les conditions de milieu sont maintenues constantes. Mais la phase de repos peut être prolongée plusieurs mois par une privation d'eau débutant après l'installation de la diapause et avant le réveil spontané. Il s'agit alors d'un simple état de *quiescence* sous la dépendance immédiate de l'humidité de l'environnement, les Vers pouvant être réactivés à tout moment par arrosage. Dans les conditions naturelles, la diapause estivale est normalement suivie d'une telle période de quiescence, les Vers ne reprenant leur activité qu'au moment des pluies d'automne.

2. *Diapause provoquée.* — Des Vers préalablement nourris durant un mois dans les conditions optimales en milieu très humide, en novembre, en dehors de la saison de diapause spontanée, ont été soumis à une dessiccation très ménagée de la terre, dont nous avons suspendu l'arrosage. Un mois après le début de l'application de ce traitement, 40 % de ces animaux ont présenté une diapause offrant les mêmes caractères que la diapause spontanée du point de vue de la durée, de la chute de poids, de l'apparition du pouvoir régénérateur caudal. Le déroulement normal du processus et le réveil spontané qui suit exigent cependant le maintien de l'humidité de

la terre au taux (22 % environ) atteint lors de l'entrée en diapause, un taux inférieur à 15 % étant fatal aux Vers.

L'élévation ou l'abaissement de la température dans des conditions optimales d'humidité ne suffisent pas pour provoquer la diapause. Mais la diapause ne semble pas pouvoir être provoquée par la dessiccation à des températures inférieures à 15° et le pourcentage de diapauses provoquées semble augmenter avec la température.

Pour Avel (2), la diapause apparaît toujours spontanément, selon un rythme annuel, sans relation directe avec une variation des facteurs externes, tandis que Michon (4), qui a mis en évidence la diapause provoquée par dessiccation, nie l'existence d'une diapause spontanée. Nos observations sur *Eophila dollfusi* confirment donc à la fois, sur une même espèce, les données en apparence contradictoires de ces deux auteurs. Elles montrent, en outre, l'existence d'un état de quiescence déterminé par une humidité insuffisante sur des animaux déjà potentiellement réactivés.

Le caractère inconstant, individuel, de la diapause spontanée d'*Eophila* peut relever, soit de facteurs héréditaires, soit, plus vraisemblablement, d'une influence des conditions réalisées antérieurement. La diapause est liée à un état physiologique interne où interviennent peut-être, comme semblent l'indiquer les variations du pouvoir régénérateur caudal, des facteurs endocriniens susceptibles d'être eux-mêmes contrôlés par des influences externes complexes jouant à plus ou moins longue échéance.

En résumé, *Eophila dollfusi* présente une diapause estivale offrant les mêmes caractères que celles d'autres Lumbricides. Cet état peut être provoqué par une dessiccation ménagée à une température supérieure à 15°; mais il apparaît également spontanément en mai dans des conditions de milieu optimales constantes.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) A. Tetry, *Bull. Muséum Hist. Nat.*, Paris, 2e série, 11, 1939.
(2) M. Avel, *Bull. Biol. France-Belgique*, 63, 1929.
(3) M. Abeloos et M. Avel, *C. R. Soc. Biol.*, 99, 1928.
(4) J. Michon, *Thèse*, Poitiers, 1954.

ÉCOLOGIE. — *Sur la nymphose de* Pseudocistella ceramboides *Linné* (*Coléoptère-Alleculidæ*). Note (*) de M[lle] **Simone Kelner-Pillault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Pseudocistella ceramboides L. est une espèce indigène et dominante de la biocénose du terreau des cavités de Saules et de Châtaigniers. Pendant la période de nutrition, le tube digestif de ses larves saproxylophages apparaît, à travers le tégument transparent, comme une large bande longitudinale médiane brune. Aux approches des mues et avant la nymphose, les larves le vident complètement et leur corps est alors entièrement jaune.

La préparation à la nymphose commence dès novembre-décembre dans la nature comme au laboratoire. Les larves de 25 mm de long sont arrivées au terme de leur croissance. Elles cessent de se nourrir, vident leur tube digestif une dernière fois et sillonnent de galeries toute l'épaisseur du terreau mis à leur disposition.

Arrivée dans une zone dont l'humidité lui convient, chaque larve, prenant appui sur une surface solide : paroi de verre du tube d'élevage, fragment de bois dans les cavités, circonscrit une sphère d'environ 1,5 cm de diamètre puis y pénètre. Elle s'y bande en arc, tourne sur elle-même dans tous les plans, compressant le terreau périphérique avec sa face dorsale convexe. Elle construit ainsi une coque subsphérique, lisse à l'intérieur, rugueuse à l'extérieur, coque mentionnée pour la première fois par Olivier en 1789. Sa coque achevée, si l'humidité varie peu, la larve s'y roule en crosse et se tient immobile jusqu'en mars-avril puis se transforme en nymphe.

J'ai déterminé par dessèchement à 70° C la teneur en eau du terreau de la zone choisie par les larves pour leur nymphose. Dans les élevages, le pourcentage d'eau par rapport au poids total du terreau était en moyenne 60 % à 10° C, 50 % à 15° C et 40 % à 20° C. Le preferendum hydrique des larves avant la nymphose varie donc avec la température mais la teneur en eau des coques habitées est toujours comprise entre 60 et 35 % et les coques sont d'autant plus résistantes qu'elles sont plus humides. Dans les terreaux contenant moins de 30 % d'eau, la construction des coques est impossible en raison de l'écroulement constant des éléments.

Dans les cavités de Saules et de Châtaigniers, à la fin de l'automne, j'ai trouvé des larves dans des coques de terreau humide contenant jusqu'à 60 % de son poids d'eau. Au printemps j'ai toujours récolté les coques de nymphose dans les zones abritées dont le terreau contenait seulement 35 % d'eau.

Au laboratoire comme dans la nature, les exigences hygrométriques de l'espèce varient avec la température.

Dans les conditions hygrothermiques naturelles, pendant plus de

quatre mois (de décembre en avril) la larve se tient immobile dans sa coque. Si la teneur en eau du terreau qu'elle avait choisi pour se nymphoser est fortement augmentée, elle perfore la paroi de sa coque, la quitte et cherche une zone plus sèche où elle en construit une nouvelle.

Il pourrait sembler que cette période de repos que subit la larve n'est qu'une simple diapause hivernale; il n'en est rien car au printemps ces larves ne reprennent pas de nourriture; elles m'ont toujours donné des nymphes.

En raison des reprises d'activité, il est impossible d'appeler « prénymphe » la larve roulée en crosse dans sa coque pendant tout l'hiver. Quatre à cinq jours seulement avant le rejet de la dernière exuvie, la larve cesse tout mouvement et son dernier segment abdominal devient transparent; c'est la prénymphe que ce dernier caractère permet de distinguer des larves hibernantes.

La préparation à la nymphose dans la nature dure de quatre à cinq mois. Au laboratoire, j'ai placé des larves en coques aux températures constantes de 10, 15 et 20° C. Elles se sont transformées en nymphes respectivement après 136, 105 et 73 jours. Une élévation de température de 5° C abrège donc notablement cette période préparatoire à la nymphose.

Les variations thermiques influent également sur la durée de la nymphose. Des nymphes encloses dans leurs coques de terreau placées à température constante sont restées dans cet état pendant 27 jours à 10° C et ont donné des adultes après 10 jours seulement à 20° C. Quand larves hibernantes et nymphes ont été constamment maintenues à 15° C, la nymphose a duré 13 jours tandis que quand la période préparatoire a eu lieu à 10°, la nymphose à 15° C ne dure que 9 jours.

Voici un tableau résumant la durée de la période préparatoire à l. nymphose et de la nymphose à différentes températures :

Préparation à la nymphose.		Nymphose.	
Température (°C).	Durée (jours).	Température (°C).	Durée (jours).
10	136	10	27
10	95	15	9
15	105	15	13
20	73	20	10

Les durées les plus courtes des deux périodes, préparation à la nymphose et nymphose, ont été obtenues soit par l'action constante d'une température élevée (20°), soit par l'action d'un choc thermique, passage brusque de 10 à 15° C.

Par contre, les larves maintenues tout l'été à 10° C sont mortes sans se nymphoser et aux températures supérieures à 20° C, même si l'humidité favorable est maintenue, les prénymphes périssent. Comme pour la période préparatoire, une élévation de quelques degrés abrège considérablement la durée de la nymphose.

Dans les conditions naturelles, d'après Olivier (1789), la nymphose a lieu en avril-mai et dure une vingtaine de jours. Westwood (1839) récolte les larves en mars et obtient les adultes en mai. Mulsant (1850) qui décrit soigneusement la nymphe, n'indique aucune date.

Personnellement, des prénymphes récoltées le 2 mai, conservées dans les conditions naturelles, m'ont donné des adultes le 11 mai. Ceci permet d'avancer que dans la nature, la nymphose dure environ 10 jours. Les 20 jours indiqués par Olivier incluent, en plus du temps de nymphose, la durée de la prénymphose (4 à 5 jours) et une partie de la période pendant laquelle la larve reste capable de se reconstruire une nouvelle coque si on l'extrait de l'ancienne.

Ces quelques résultats montrent l'importance des facteurs hygrothermiques sur une partie du cycle biologique de *Pseudocistella ceramboides* L. Ces exigences étroites ne sont pas l'apanage de sa nymphe; elles existent à d'autres degrés chez ses larves de tous âges. De plus, comme *Pseudocistella ceramboides*, toutes les espèces indigènes de la biocénose des terreaux apparaissent comme sténohygrobiontes et sténothermes, ce qui permet de comprendre la composition variable du peuplement et sa répartition très particulière dans les divers types de cavités des Saules et Châtaigniers.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) M. E. Mulsant, *Coléoptères de France, Pectinipèdes*, 1856, p. 47.

(2) M. Olivier, *Histoire naturelle des Insectes*, Col. III, 1789, p. 5.

(3) F. L. S. Westwood, *Introd. to the modern classif.*, 1839, p. 309.

(*Station biologique des Eyzies, Dordogne,*
Laboratoire d'Entomologie du Muséum d'Histoire naturelle.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur l'existence d'une unité génétique polarisée ne subissant que des échanges non réciproques.* Note (*) de MM. **Pascal Lissouba** et **Georges Rizet**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Lorsqu'on croise 2 mutants d'une même « série » chez *Ascobolus immersus*, il se produit très peu de recombinaisons [1].

Il en est ainsi de la série 46 qui comprend les mutants spontanés 46, *W*, 63, 137, 138, 188 et le mutant *B* obtenu par irradiation aux rayons X. Tous les croisements possibles ont été réalisés entre ces divers mutants et entre les souches + et — d'un même mutant. Les résultats portant sur plus de 10^6 tétrades ont été groupés dans le tableau I.

Tableau I.

		188.	63.	46.	*W*.	137 et 138.	*B*.
188	P.....	> 35 000	5 264	4 008	8 047	8 595	25 210
	T.....	0	4	5	40	81	0
	R.....	0	0	0	0	1	0
63	P.....		> 280 000	11 278	5 974	2 100	18 027
	T.....		0	6	17	27	4
	R.....		0	0	0	0	0
46	P.....			> 190 000	12 021	8 600	22 345
	T.....			0	9	99	0
	R.....			0	0	0	0
W	P.....				> 186 000	18 072	23 214
	T.....				0	150	0
	R.....				0	1	0
137 et 138	P.....					> 222 000	22 490
	T.....					0	0
	R.....					0	0
B	P.....						> 150 000
	T.....						0
	R.....						0

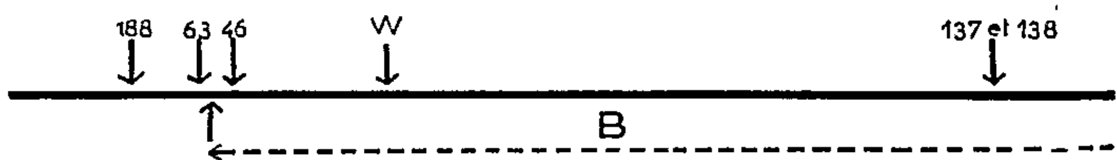
P, asques à huit spores blanches (*ditypes parentaux*); T, asques à six spores blanches et deux spores noires (*Tétratypes* supposés); R, asques à quatre spores blanches et quatre spores noires (*ditypes recombinés* supposés). Le comportement identique de 137 et 138 fait qu'on les trouvera toujours groupés : ils résultent probablement d'un même événement.

Ce tableau montre que : *a.* Le croisement d'un mutant par lui-même n'a donné naissance à aucune spore sauvage : aucune mutation réverse n'a été décelée; *b.* La plupart des croisements intéressant le mutant *B* n'ont pas fourni de recombinaisons sauvages; *c.* Les tétrades à quatre spores blanches et quatre spores noires sont quasi absentes; *d.* Les spores noires se rencontrent par paires (un des produits de la méiose) dans des asques contenant six spores mutantes (asques 6 : 2).

TABLEAU II.

	188.	63.	46.	*W.*	137 et 138.	*B.*
188..........	0	0,74 0,29 à 2,01	1,24 0,52 à 2,97	5,00 ±0,79	10,00 ± 1,04	0
63..........		0	0,54 0,24 à 1,17	2,82 ±0,52	13,78 ± 2,60	0,22 0,11 à 0,55
46..........			0	0,76 0,39 à 1,44	11,50 ± 1,16	0
W..........				0	8,40 ± 0,69	0

Les fréquences de ces asques 6 : 2 (mesurées à partir du tableau I pour 10^3 tétrades, et affectées de leur erreur-type, ou accompagnées de leur intervalle de confiance) sont groupées dans le tableau II. Si l'on envisage



sur ce tableau les fréquences correspondant à trois mutants quelconques, à l'exception du mutant *B*, on constate que l'une d'elles n'est pas significativement différente de la somme des deux autres. Ceci nous autorise à placer sur une droite les divers « *sites* » envisagés (*fig.* 1).

En supposant que les asques 6 : 2 sont des tétratypes résultant d'un enjambement, on obtiendrait une carte factorielle classique en divisant par 2 les distances représentées sur cette figure. Mais cette supposition est-elle exacte ?

120 de ces asques 6 : 2 ont été analysés, les huit souches (une tétrade) issues de chacun d'eux étant croisées avec l'un et l'autre parent et les descendances analysées.

Dans chacune des tétrades, les quatre produits de la méiose se répartissent comme suit : *un* produit *sauvage* (les deux souches issues des deux spores noires); *deux* produits identiques à l'un des parents (*majoritaire*) et *un* produit identique à l'autre parent (*minoritaire*). Aucune de ces tétrades n'a fourni de souches double-mutantes, c'est-à-dire de recombinaisons réciproques.

L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau III qui montre que : *a.* dans un même croisement le *majoritaire* est toujours le même; *b.* un même mutant peut être *majoritaire* ou *minoritaire* selon les croisements; *c.* dans chaque croisement le parent *majoritaire* est celui dont le « *site* » se trouve le plus à gauche sur la carte (*cf.* tableau III et *fig.* 1).

En résumé, les « *sites* » des divers mutants de cette série peuvent être disposés linéairement; ils définissent ainsi un segment chromosomique à

l'intérieur duquel aucun enjambement ne se produit; toutes les recombinaisons observées sont du type « *conversion* ». Enfin la règle qui permet de prédire pour un croisement donné, le *parent majoritaire* impose l'idée qu'il s'agit d'un *segment polarisé.*

TABLEAU III.

Croisements.	Ségrégation.	Nombre d'asques analysés.	Enjambement.	Parent majoritaire.	Parent minoritaire.	Nature des spores noires.
188 × 63........	6:2	8	0	188	63	Sauvages
188 × 46........	6:2	2	0	188	46	S
188 × *W*........	»	10	0	188	*W*	»
188 × 138........	»	7	0	188	138	»
63 × *B*........	»	2	0	63	*B*	»
63 × 46........	»	2	0	63	46	»
63 × *W*........	»	18	0	63	*W*	»
63 × 138........	»	27	0	63	138	»
46 × *W*........	»	7	0	46	*W*	»
46 × 138........	»	22	0	46	138	»
W × 137........	»	15	0	*W*	137	»

Seul le comportement du mutant *B* est aberrant car on est amené à donner au « *site* » *B* une certaine longueur sur la carte (*fig.* 1). Si l'on se souvient qu'il s'agit d'un mutant obtenu par irradiation, on peut admettre qu'il s'agit d'une déficience.

Cette étude met donc en évidence l'existence d'une *unité génétique* qui ne se superpose à aucune de celles qui correspondent aux diverses définitions du gène : ce n'est ni un *cistron*, ni un *muton*, ni un *recon* ([2]). *C'est une unité linéaire ne subissant que des échanges non réciproques*, comme cela paraît être le cas chez les virus, et dont l'*originalité lui est surtout conférée par sa polarité* : nous proposons de l'appeler « *polaron* ».

Les analogies avec des situations décrites par divers auteurs seront discutées ultérieurement. D'ores et déjà, en essayant de situer le « *polaron* » dans le cadre des conceptions relatives à la replication de la molécule d'acide desoxyribonucléique, on notera que l'existence d'un *majoritaire unique* pour chaque croisement, la linéarité et la polarité du segment portant les « *sites* », sont conformes à l'idée que cette replication s'opère à partir de l'une des extrémités de la molécule ([3]).

Enfin, si chaque asque 6 : 2 résulte d'une « *erreur de copie* », on doit s'attendre à l'existence d'un autre type d'asques 6 : 2 : des asques à huit spores blanches dont deux seraient double-mutantes et dans lesquels il y aurait *inversion du majoritaire*. Leur mise en évidence, constituerait une confirmation du schéma de Taylor ([3]) : elle est en cours.

(*) Séance du 2 mai 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2050.

([2]) S. BENZER, *The Chemical Basis of Heredity*, John Hopkins Press, 1957, p. 70.

([3]) J. H. TAYLOR, *Proc. Xth int. Cong. Genet.*, 1, 1958, p. 63.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BIOLOGIQUE. — *Essais de cytochimie ultrastructurale. Action sur l'ergastoplasme.* Note de M. **Wilhelm Bernhard** et Mlle **Elizabeth Leduc**, présentée par M. Robert Courrier.

Utilisant la matière d'inclusion hydrosoluble introduite par Stäubli ([1]), les auteurs ont traité des coupes ultrafines de pancréas de rat à l'acide chlorhydrique, à l'acide perchlorique et à la ribonucléase. Le microscope électronique révèle une disparition partielle ou totale des structures ergastoplasmiques de certaines de ces préparations.

Il est possible d'attaquer des structures cytoplasmiques et notamment l'ergastoplasme, en traitant des coupes ultrafines par des solutions hydrolysantes. Dans une précédente Note ([2]), nous avons déjà rapporté les altérations ainsi provoquées au niveau du noyau. Les changements cytoplasmiques sont également importants. Ils s'expriment surtout au niveau des structures basophiles porteuses d'acide ribonucléique.

1. Matériel et méthode. — *a.* Des fragments de pancréas de jeunes rats sont fixés 15 mn au formol à 10 % tamponné à l'acétate de véronal à pH 7,2-7,3, déshydratés et inclus dans des solutions à concentrations croissantes du polyépoxyde hydrosoluble X 133/2097 (CIBA) selon la méthode de Stäubli ([1]). La polymérisation est effectuée à 37°. Les coupes sont faites aux ultramicrotomes « Servall et L. K. B. », puis transférées dans les solutions selon la technique indiquée ailleurs ([2]).

b. Les solutions suivantes sont employées :

1° Acide chlorhydrique 0,1 N et 1 N à 37 et 57° C, pendant 15 mn, 30 mn, 1 h, 2 h 30 mn, 5 h et 15 h.

2° Acide perchlorique à 10 % à 37° C, pendant 30 mn, 1, 2, 4, 6 et 15 h.

3° Ribonucléase à 0,1 et 0,2 %, dissoute dans l'eau distillée, le pH étant ajusté à 6,8 avec de la soude 0,01 M. Les temps de traitement varient de 30 mn à 24 h. à la température de 37° C.

c. Parallèlement, des coupes semi-fines d'environ 2,5 μ d'épaisseur sont soumises à un traitement semblable, puis colorées au bleu de méthylène ou à la gallocyanine pour contrôler le degré de basophilie cytoplasmique au microscope optique.

d. Avant l'examen au microscope électronique, toutes les coupes ultrafines sont colorées à l'acétate d'uranyle à 5 % pendant 1 h.

2. Observations. — *a. L'acide chlorhydrique*, employé à 0,1 N et à 57° C, ne donne pas d'effet visible après 30 mn de traitement (*fig.* 1). Après 1 h, les grains RNP sont encore nettement présents, mais on note alors un éclaircissement général des lamelles ergastoplasmiques et du noyau. Après 5 h, la plupart des grains ont disparu. A leur place, on distingue une substance floconneuse très mal délimitée, ainsi que des trous minuscules situés probablement là où se trouvaient les grains RNP. Un traitement

semblable de 15 h est nettement trop violent. Les lamelles ergastoplasmiques sont alors presque complètement détruites.

L'action du HCl 1 N est beaucoup plus intense. A 57° C on note une disparition de la plupart des grains RNP après 30 mn. L'image est ainsi comparable à celle d'une coupe traitée pendant 5 h par le HCl 0,1 N (*fig.* 2). Après 1 h tous les grains ont disparu, mais les lamelles persistent. Après 15 h, la destruction du cytoplasme est très avancée, mais on reconnaît encore l'arrangement lamellaire initial (*fig.* 3).

Les observations faites parallèlement au microscope optique montrent que les coupes semi-fines n'ont conservé qu'une basophilie très faible après 30 mn de traitement par le HCl 1 N à 58° C. Elle a complètement disparu après 1 h. Comme il ressort d'autres expériences ([3]), il y a donc une bonne concordance entre la présence ou l'absence des grains RNP et la basophilie cytoplasmique.

b. L'action de l'acide perchlorique 10 % est assez comparable à celle du HCl. Employé à 37° C pendant 1 h, cet acide ne provoque qu'une légère perte de la substance nucléaire et cytoplasmique, ce qui donne un « éclaircissement » de l'image électronique. Après 2 h, les contours des grains RNP sont moins nets. Rangés en chapelet ou fusionnant en crêtes, ils persistent cependant le long des membranes qui restent elles-mêmes invisibles. Après 4 h, noyau et cytoplasme ont perdu encore plus de substance. Les grains RNP ne subsistent que sous forme de flocons irréguliers et peu contrastés, mais il reste les crêtes continues (« pseudo-membranes ») (*fig.* 6), accolées aux membranes ergastoplasmiques. A ce stade d'hydrolyse la densité aux électrons des mitochondries et des grains zymogènes augmente considérablement après coloration à l'uranium. Après 6 h l'ergastoplasme ne possède ni grains isolés, ni pseudo-membranes. Sur la figure 5, il y a une « inversion » de l'image cytoplasmique par rapport au contrôle (*fig.* 4). Les lamelles ergastoplasmiques sont dépourvues de grains, leurs contours sont diffus. Les mitochondries, par contre, sont beaucoup plus colorées.

c. L'action de *la ribonucléase seule* semble être nulle dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus. Même un traitement prolongé jusqu'à 24 h avec une concentration élevée de l'enzyme (0,2 %), n'a aucun effet visible

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1-7. — Pancréas de rat. Traitement à l'acide chlorhydrique, à l'acide perchlorique et à la ribonucléase. Coloration pendant 1 h à l'acétate d'uranyle à 5 %.

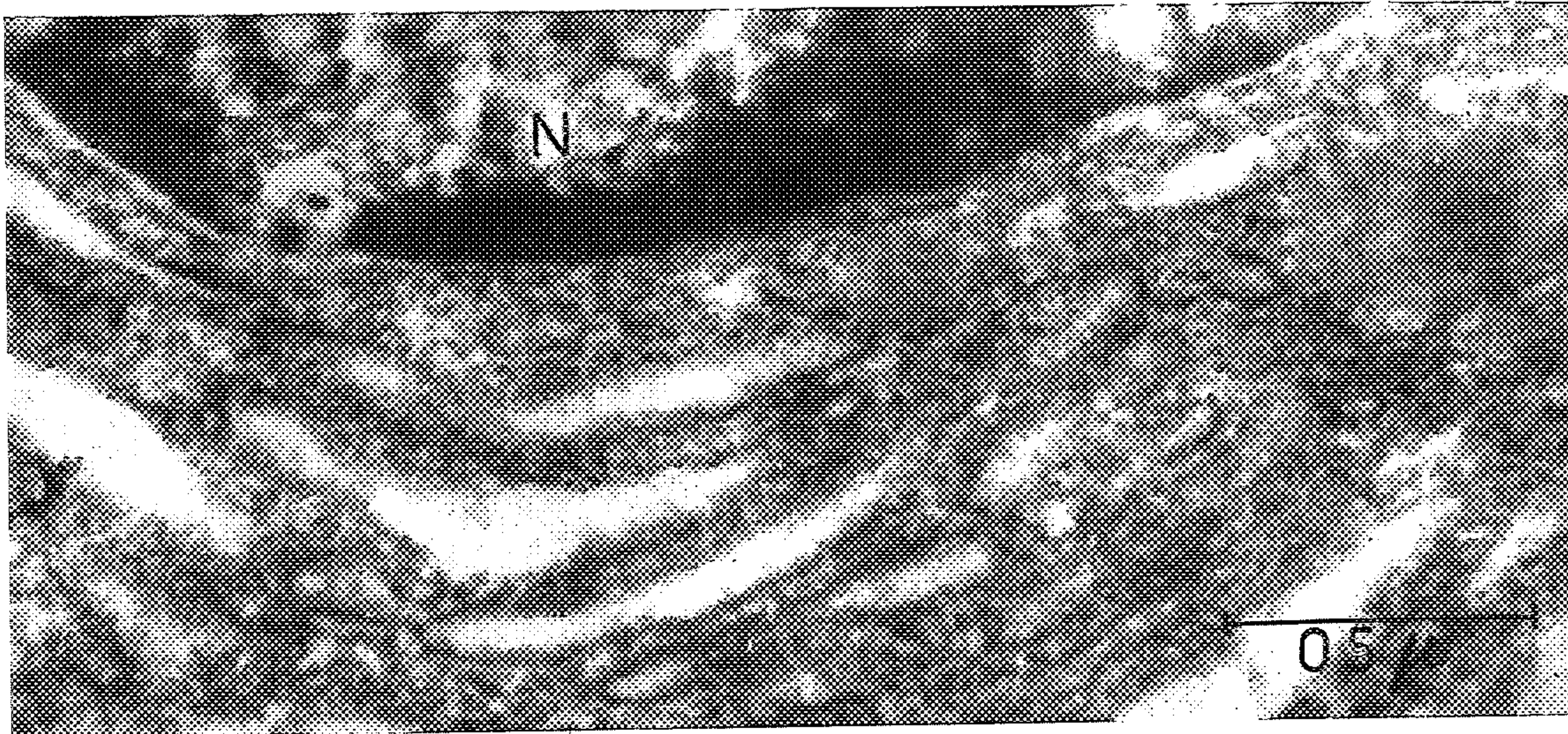
Fig. 1-3. — Ergastoplasme traité au HCl à 57° C.
Disparition progressive des grains RNP et des lamelles.

Fig. 1 : HCl 0,1 N, 30 mn;

Fig. 2 : HCl 1 N, 30 mn;

Fig. 3 : HCl 1 N, 15 h.

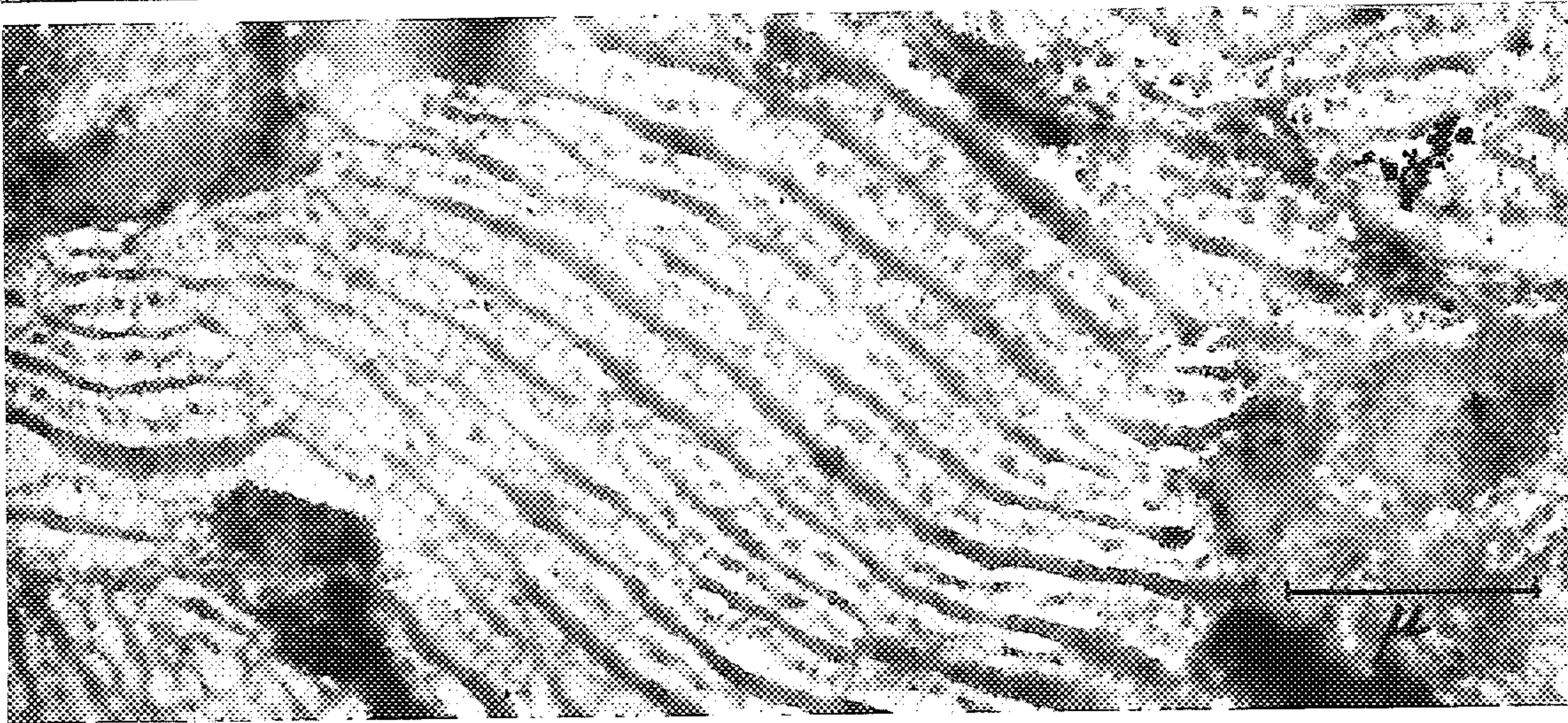
Grossissements : Fig 1 et 2, × 60 000; Fig. 3, × 24 000.



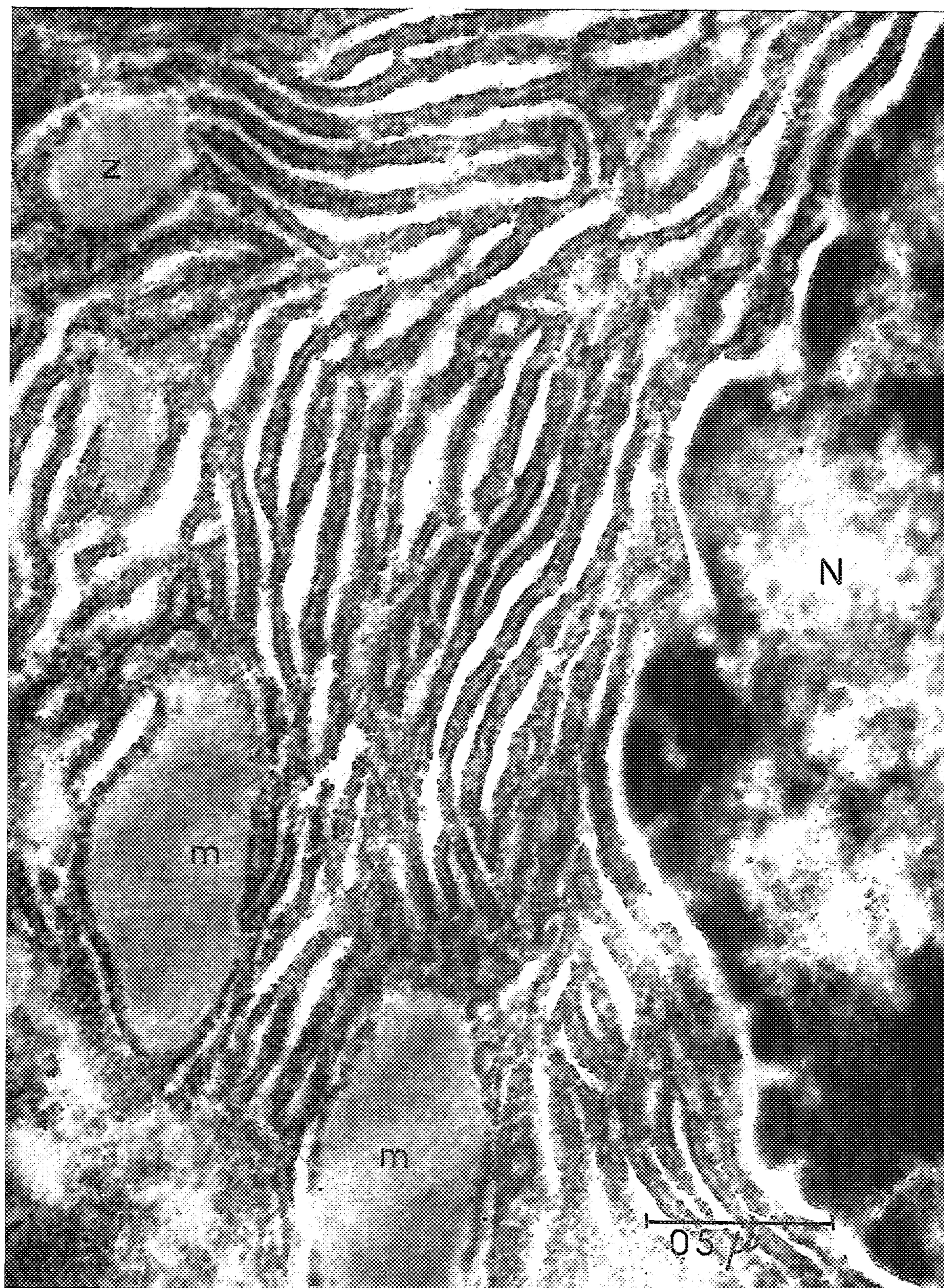
1



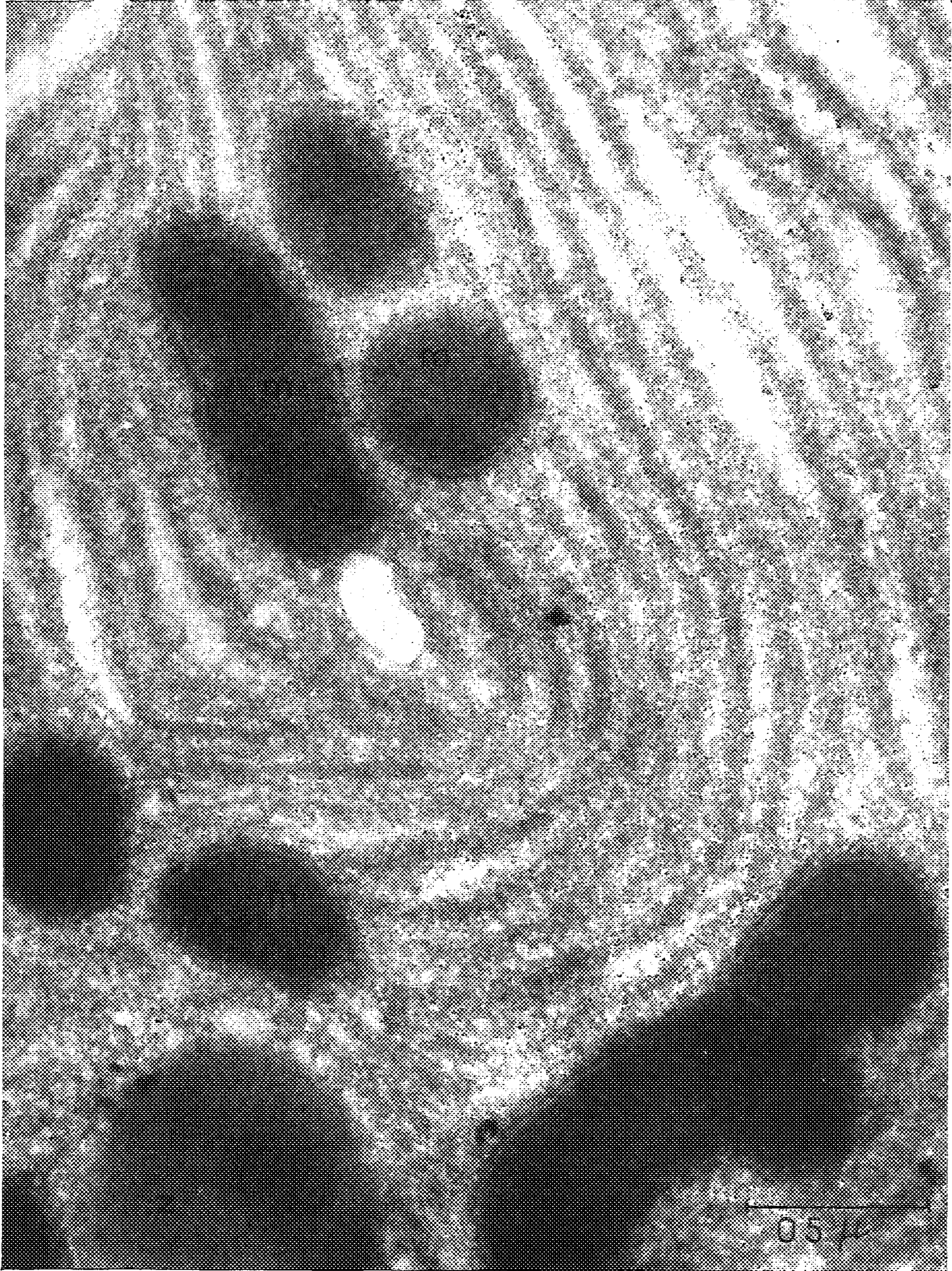
2



3

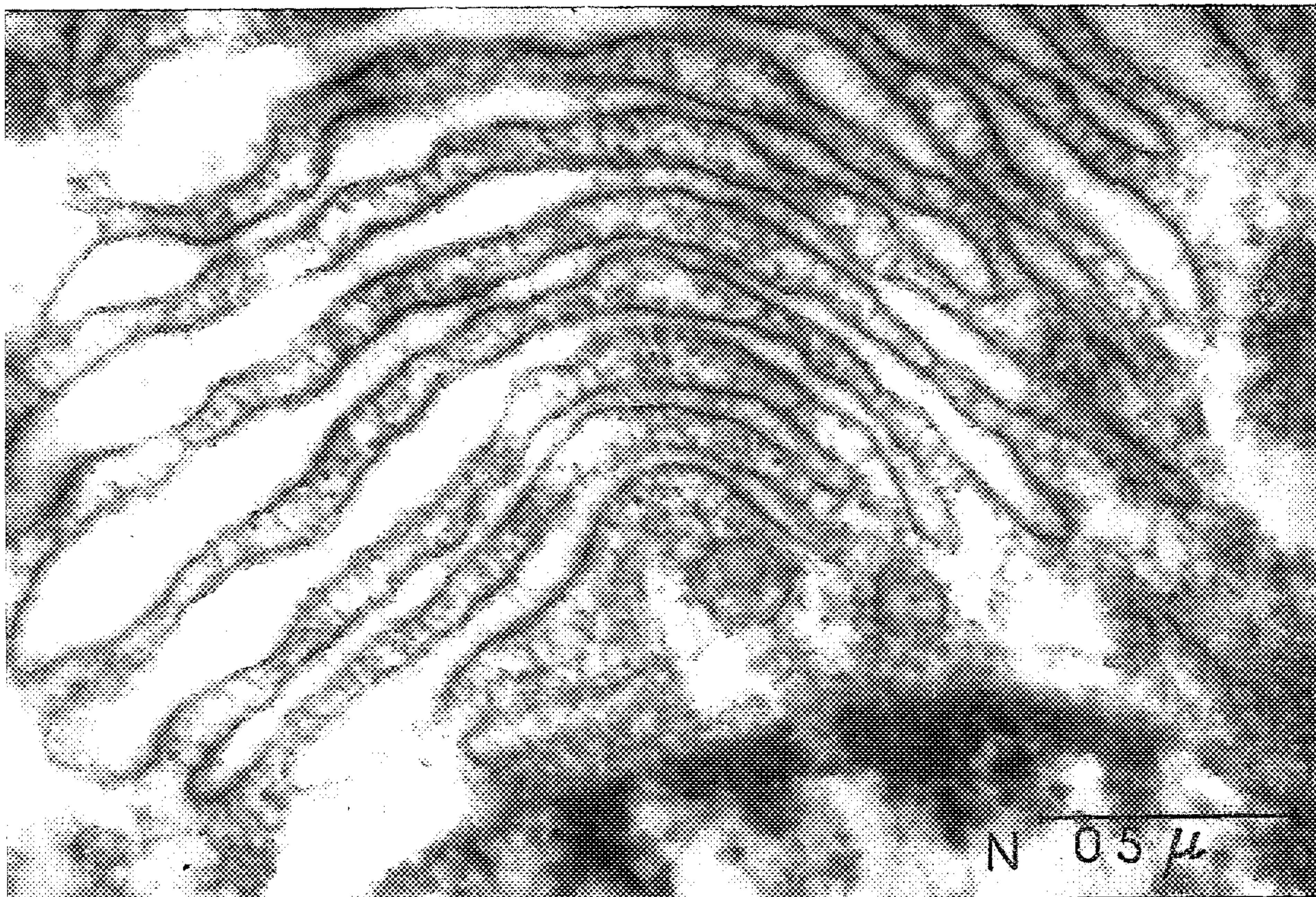


4



5

6



7

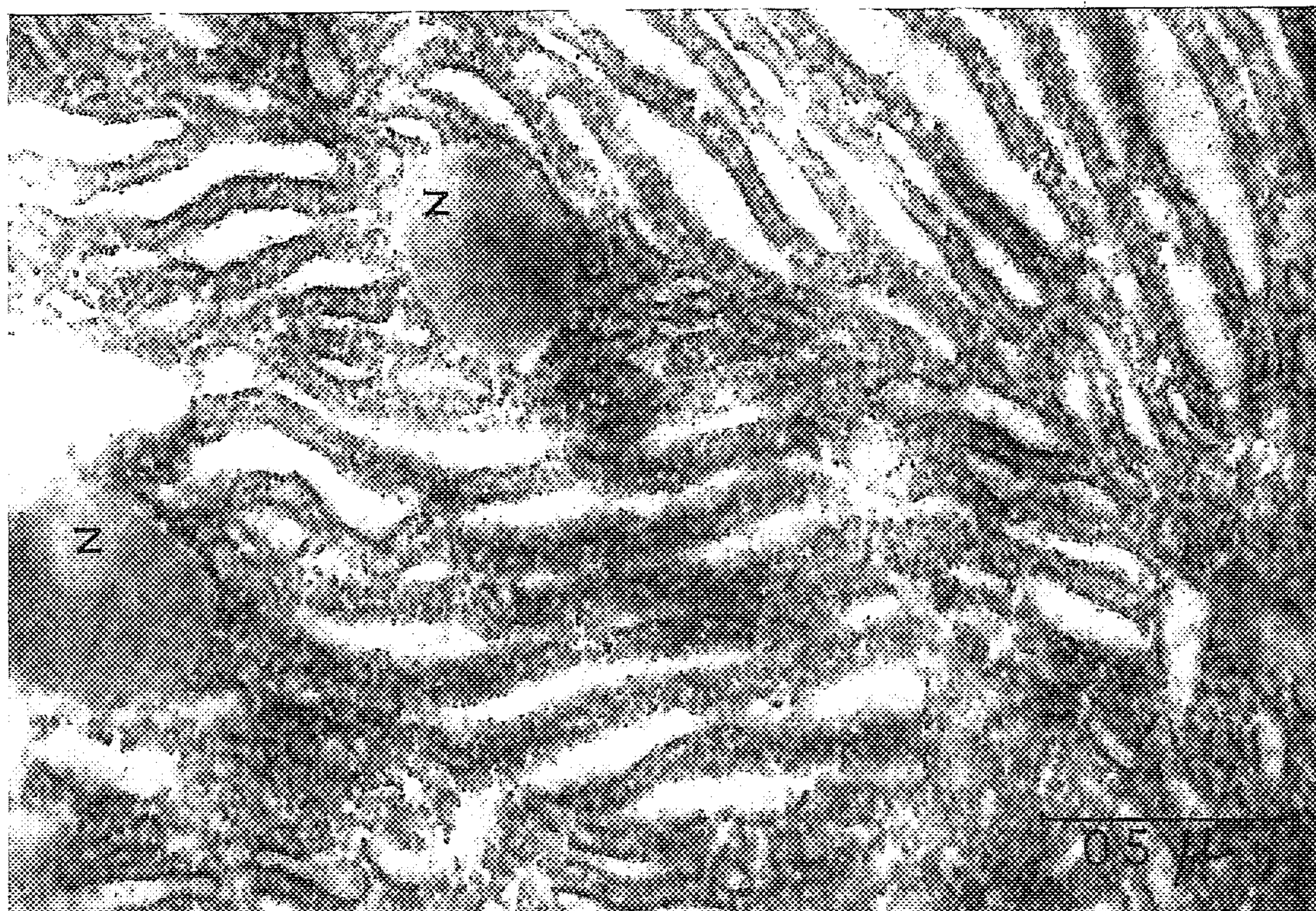


Fig. 4. — Portion de cellule non traitée avec ergastoplasme et mitochondries (G × 60 000).

Fig. 5. — Même préparation traitée pendant 15 h à l'acide perchlorique. Disparition des grains RNP, augmentation du contraste des mitochondries et des grains de zymogène G × 60 000).

Fig. 6. — Ergastoplasme traité pendant 4 h à l'acide perchlorique. Disparition partielle des grains RNP (G × 60 000).

Fig. 7. — Ergastoplasme traité pendant 24 h à la ribonucléase à 0,2 %. Aucun effet sur son ultrastructure (G × 60 000).

sur les coupes ultra-fines (*fig.* 7). On pourrait se demander si l'uranium ne colore pas seulement la partie protéinique des grains RNP, ne révélant donc pas la dépolymérisation ou la disparition de l'acide nucléique. Cependant, la basophilie cytoplasmique persiste dans les coupes semi-fines traitées à la nucléase.

Il semble donc possible d'agir sur l'ultrastructure du cytoplasme en traitant des coupes ultra-fines avec les acides chlorhydrique et perchlorique. On obtient une disparition partielle ou totale des grains RNP, effet qui correspond à la diminution ou à la disparition de la basophilie cytoplasmique.

L'utilisation des acides perchlorique et chlorhydrique pour hydrolyser les nucléoprotéines et extraire non seulement l'ARN, mais encore l'ADN a été discutée en détail ailleurs [Lessler ([4]), Lillie ([5]), Pearse ([6])]. On peut observer au microscope électronique l'effet de ces substances sur des coupes ultrafines. Une analyse plus approfondie des ultrastructures cellulaires porteuses d'acides nucléiques est ainsi devenue réalisable.

([1]) W. Stäubli, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1137.
([2]) E. Leduc et W. Bernhard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2948.
([3]) E. Palade et P. Siekewitz, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 671.
([4]) M. H. Lessler, *Int. Rev. Cytol.*, 2, 1953, p. 231-247.
([5]) R. O. Lillie, *Histopathologic Technic and Practical Histochemistry*, Blakiston Co, New York, 1953.
([6]) A. G. E. Pearse, *Histochemistry*, J. A. Churchill Ltd, London, 1960.

(*Laboratoire de Microscopie électronique, Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence de propriétés ferroélectriques dans l'acide désoxyribonucléique* (*DNA*). Note (*) de MM. **Joseph Polonsky**, **Pierre Douzou** et **Charles Sadron**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs ont mis en évidence expérimentalement que le DNA sous forme solide de désoxyribonucléate de sodium, manifeste des propriétés analogues à celles connues dans des corps ferroélectriques comme par exemple le titanate de barium $TiBaO_3$).

1. Objet. — En partant de l'idée que certaines propriétés électroniques à l'état solide, observées dans des substances minérales ou organiques, pourraient se retrouver dans certaines molécules biologiques, nous avons entrepris des expériences destinées à rechercher — dans le DNA — des propriétés ferroélectriques ([1]) analogues à celles que montrent le titanate de barium ($TiBaO_3$) par exemple, et d'autres matériaux similaires.

2. Matériel utilisé. — Cette Note rapporte les résultats obtenus sur des échantillons du sel de sodium du DNA, pris en fibres solides.

Des DNA de diverses origines ont été utilisés et ont fourni des résultats comparables. Nous rapportons ici les résultats relatifs à un échantillon de DNA extrait des cellules d'érythrocytes du coq par la méthode de Pouyet ([2]) qui est une variante de la méthode classique de Sevag ([3]).

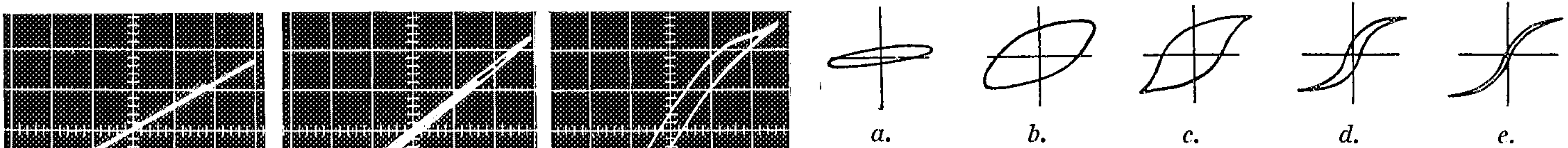
Les fibres obtenues n'ont pas été lyophilisées et elles contiennent environ 20 % d'eau. Ces fibres ont été comprimées en une pastille d'épaisseur 1 mm environ, serrée entre les deux plaques d'un condensateur plan.

3. Résultats expérimentaux. — *a. Cycles d'hystérésis.* — Le comportement ferroélectrique de l'échantillon a été étudié par une méthode classique ([4]) à diverses fréquences et en fonction de la température.

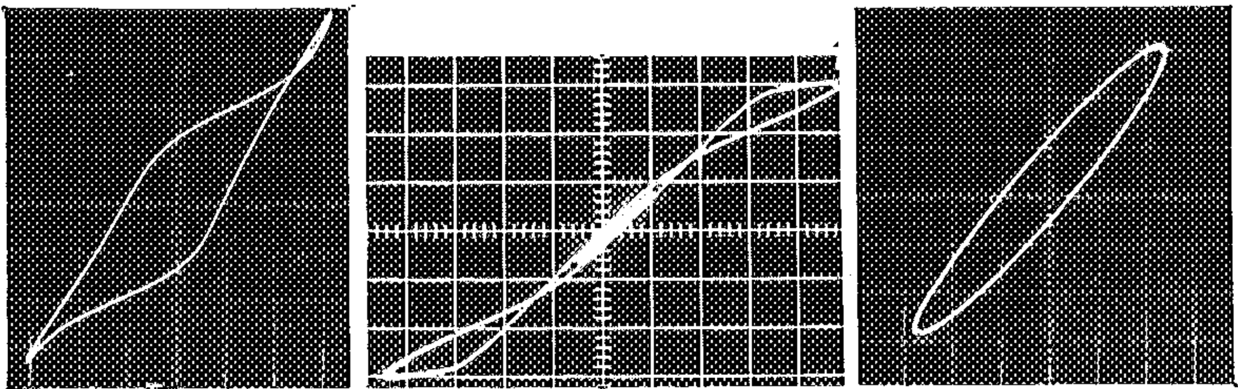
La figure 1 représente quelques photographies de cycles d'hystérésis obtenus à la fréquence de 50 c/s, pour diverses températures. Le champ maximal appliqué à l'échantillon a été de 1000 V/cm. Cependant, pour des températures comprises entre 30 et 50° C, des cycles très caractéristiques ont pu être enregistrés pour des champs maxima très inférieurs à 100 V/cm.

Entre 50 et 60° C on constate une perte d'hystérésis, ce qui peut être interprété par l'existence d'un point de Curie situé vers 60° C (*fig. 1f*). Après refroidissement, on revient lentement — sans toutefois arriver à la parfaite identité — aux cycles d'hystérésis observés avant l'échauffement. Par ailleurs, l'hystérésis commence à disparaître pour des températures inférieures à 10° C et s'évanouit pratiquement à 0° C.

Nous avons porté sur la figure 2, à titre de comparaison, des cycles d'hystérésis obtenus sur les ferroélectriques classiques ([5]). Il est intéressant de remarquer que pour les températures au voisinage du point de Curie,



a. — 30° C *b.* 0° *c.* + 20° C



d. + 30° C *e.* + 50° C *f.* + 60° C.

Fig. 1. — Cycles d'hystérésis diélectriques relevés sur l'échantillon de DNA à diverses températures.

a. *b.* *c.* *d.* *e.*

Fig. 2. — Cycles d'hystérésis diélectriques de ferroélectriques connus à des températures croissantes (5).



3 *b.* 3 *a.*

Fig. 3. — Cycle d'hystérésis double (3 *b*) du $TiBaO_3$ au voisinage du point de Curie (température différentielle par rapport à T Curie) (6).

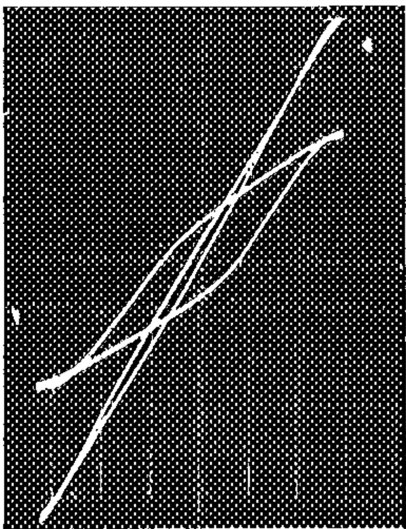


Fig. 6. — Cycles d'hystérésis observés sur le DNA (effet de temps d'établissement).

4 *b.* 4 *a.*

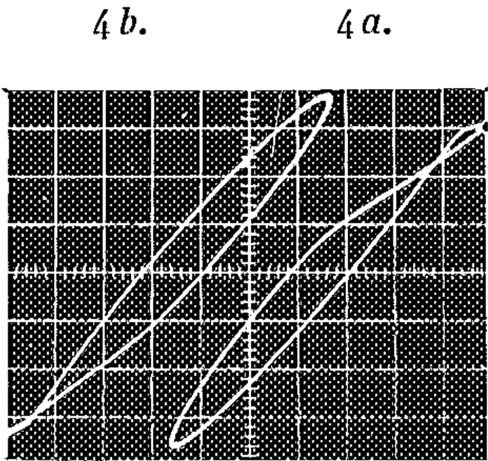


Fig. 4. — Cycles d'hystérésis dissymétriques relevés sur le DNA.

A gauche : sans polarisation externe.

A droite : avec polarisation externe.

3 V. 6 V. 9 V. 12 V. 15 V. 18 V. 21 V.

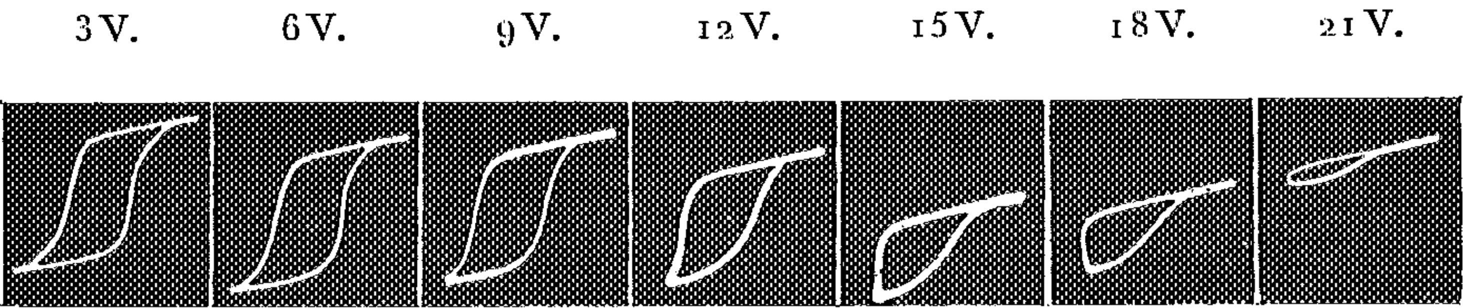


Fig. 5. — Cycles d'hystérésis dissymétriques du $TiBaO_3$ avec superposition d'une tension continue (7).

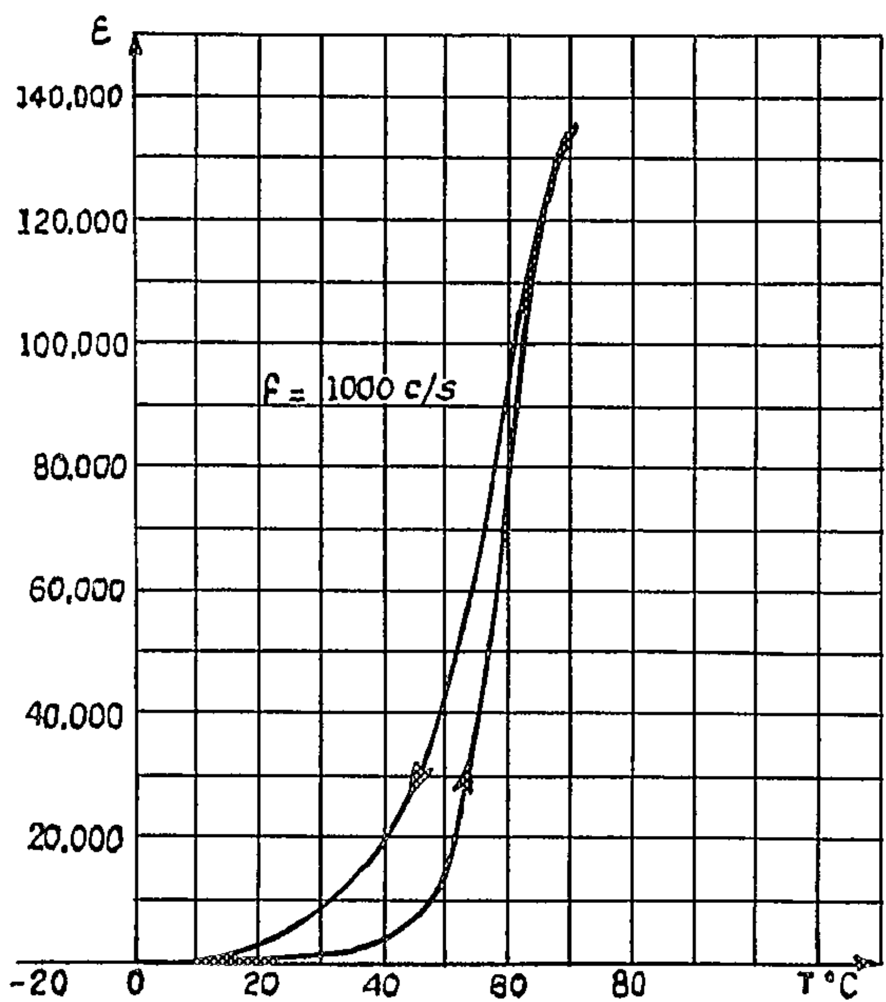


Fig. 7. — Constante diélectrique du DNA en fonction de la température.

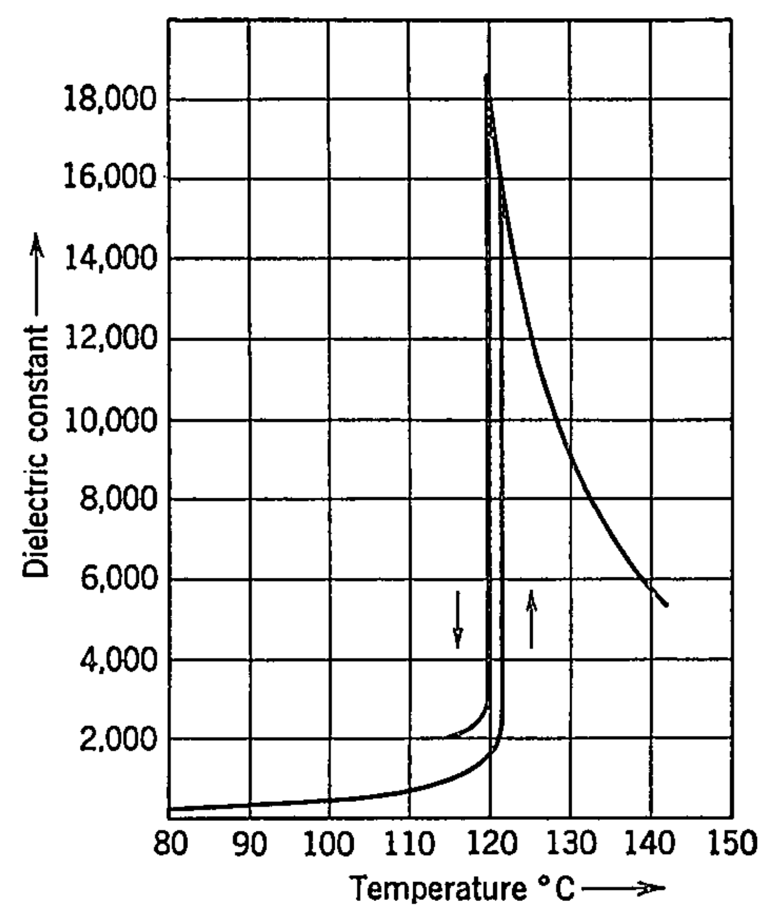


Fig. 8. — Constante diélectrique du $TiBaO_3$ ([8]).

le DNA présente un cycle double (*fig.* 1*e*) analogue à celui que présente $TiBaO_3$ (*fig.* 3*b*) [6].

Par ailleurs, dans certaines conditions, le DNA présente un cycle dissymétrique (*fig.* 4*a*) sans superposition d'une tension continue externe, cycle comparable à celui que présente $TiBaO_3$ avec superposition d'une tension continue externe (*fig.* 5) [7].

Tout se passe donc comme si, dans certaines conditions, le DNA présentait une polarisation interne provoquant la dissymétrie du cycle. D'ailleurs, en superposant au champ alternatif appliqué une tension continue de quelques volts dans le sens convenable, on inverse la dissymétrie du cycle du DNA (*fig.* 4*b*).

En faisant varier les divers paramètres (température, amplitude du champ, fréquence, etc.), on constate l'apparition d'un cycle transitoire, suivi d'un régime permanent qui s'établit selon une loi exponentielle et dont la constante de temps peut varier d'une fraction de seconde à plusieurs minutes.

La figure 6 montre un cycle d'hystérésis étroit enregistré au moment de l'application du champ alternatif, tandis que le cycle large a été enregistré 5 s plus tard, lors de l'établissement du régime permanent.

On a constaté que l'hystérésis diminue lorsque la fréquence du champ appliqué augmente, et en particulier au-delà de 1000 c/s.

b. Constante diélectrique du DNA, ε. — La figure 7 [8] représente la courbe donnant ε en fonction de la température. On peut comparer la figure 7 à la figure 8 relative au $TiBaO_3$ [9].

A des fréquences de quelques centaines de K/cs on constate que ε baisse considérablement. D'autre part, à 1000 c/s, ε passe de la valeur 500 environ pour T = 30° C à une valeur supérieure à 100 000 pour une température voisine de celle du point de Curie.

c. Piézoélectricité. — Les résultats des mesures de piézoélectricité sur les échantillons de DNA se sont avérés positifs. Des charges électriques de 10 u.é.s. C.G.S. par barye ont pu être enregistrées à 20° C.

Par ailleurs, on a constaté qu'en exerçant une pression sur l'échantillon au cours du relevé d'un cycle d'hystérésis, on provoque une dissymétrie de ce cycle, ce qui confirme l'existence d'une piézoélectricité.

d. Polarisation persistante interne. — On a pu mettre en évidence pour les échantillons de DNA étudiés, une polarisation persistante interne de longue durée (plusieurs heures), après application aux bornes de l'échantillon, pendant une courte durée (de l'ordre de 1 mn), d'une tension continue de quelques dizaines de volts.

La source continue étant coupée, et après avoir déchargé l'échantillon à la masse, les mesures à l'électromètre montrent la persistance d'une polarisation interne correspondant à une tension supérieure à 1 V pendant quelques heures. Cette polarisation s'inverse avec le sens de la tension continue appliquée.

Résumé. — De ces résultats préliminaires, extraits d'un travail dont l'ensemble sera publié ultérieurement, on peut dégager les conclusions suivantes :

a. Les échantillons expérimentés de DNA solide manifestent des propriétés analogues à celles qu'on constate dans les matériaux ferroélectriques; le point de Curie étant situé dntre 50 et 60° C.

b. La variation de ε pour les températures inférieures au point de Curie semble très voisine de celle qui est constatée sur des ferroélectriques connus. Par contre, aux températures supérieures, la constante diélectrique ne semble pas suivre la loi Curie-Weiss.

c. Si les expériences ultérieures devaient confirmer que la ferroélectricité est une propriété intrinsèque des molécules de DNA, un champ nouveau s'ouvrirait pour l'étude des mécanismes biologiques.

(1) J. Polonsky, *C. R.* IIe *Congrès international de l'Électronique médicale*, Paris, juin 1959.

(2) J. Pouyet, Communication personnelle.

(3) M. G. Sevag, D. B. Lackman et J. Smolens, *J. Biol. Chem.*, 124, 1938, p. 425.

(4) C. B. Sawyer et C. H. Tower, *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 269.

(5) W. Bantle, *Helv. Phys. Acta*, 15, 1942, p. 373.

(6) W. J. Merz, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 513.

(7) W. P. Mason et R. F. Wick, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 42, 1954, p. 1606-1620.

(8) L'allure de la figure 7 est seule à prendre en considération; les valeurs de ε ne sont données qu'à titre indicatif car elles varient au cours des expériences en fonction du champ, de la durée d'application du champ et de l'hystérésis thermique.

(9) M. E. Drongard et D. R. Young, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1152.

(Pierre Douzou, *Section Technique des Services de Santé, Paris.*
Charles Sadron, *Centre de Recherches des Macromolécules, Strasbourg.*
Joseph Polonsky, *Compagnie Générale de T. S. F.,*
132, *avenue de Clamart, Issy-les-Moulineaux, Seine*).

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude quantitative des courbes de dilution normales et pathologiques enregistrées chez l'Homme par gammagraphie transthoracique.* Note (*) de MM. **Pierre Ourbak**, **Philippe Laudat** et **Jack Baillet**, présentée par M. Léon Binet.

Une précédente Note [1] a montré la possibilité d'enregistrement gammagraphique transthoracique continu des phénomènes circulatoires chez l'Homme, aboutissant à préciser différents temps circulatoires. L'étude de ceux-ci a permis des conclusions diagnostiques intéressantes en particulier chez les sujets porteurs de cardiopathie mitrale, conclusions reprises et développées depuis sur un plus grand nombre de cas [2].

L'étude *quantitative* des courbes permet d'affirmer, que la gammagraphie transthoracique fournit, avec une grande facilité et sans danger pour le malade, les résultats demandés d'ordinaire au cathétérisme intracardiaque et aux courbes de dilution des colorants. L'appareillage est celui précédemment décrit, auquel est adjoint une échelle de comptage mise en dérivation sur un des canaux d'enregistrement. La disposition des sondes est identique. On injecte rapidement dans une veine antibrachiale un *poids connu* d'une solution de sérum-albumine humaine marquée à l'iode 131 (correspondant à une dose de 15 à 20 μc, dose sûrement inoffensive, lorsque la glande thyroïde a été préalablement bloquée par l'administration d'une solution iodo-iodurée). Dans ces conditions, la radioactivité est enregistrée successivement au niveau des sondes thoraciques droite et gauche et de la sonde fémorale. Dès que la radioactivité inscrit le début de l'ascension de la courbe correspondante, l'opérateur déclenche le comptage du nombre de coups reçus. Le comptage est interrompu au moment où la décroissance de la courbe est nette, avant que l'état d'équilibre ne soit atteint. Les deux temps limites du comptage sont inscrits sur la courbe. Lorsque l'équilibre est atteint, on note le nombre de coups recueillis par la sonde pendant 1 mn, et l'on effectue un prélèvement de sang artériel fémoral.

Le volume sanguin (V) est apprécié en comparant, avec une sonde à cristal creux distincte de l'appareillage décrit, la radioactivité du prélèvement fémoral recueilli en fin d'expérience, à la radioactivité d'un échantillon pondéralement connu d'une dilution de la solution d'albumine dans 2 kg d'eau amenés au pH 7,5.

Mesure du débit cardiaque. — Hamilton a montré qu'on pouvait calculer le débit cardiaque (D. C.) à partir d'une courbe de dilution, en comparant la concentration moyenne de la substance indicatrice pendant le temps correspondant à la première circulation cardiaque, à la concentration moyenne de l'indicateur lors de l'état d'équilibre.

Ces concentrations sont comparables aux hauteurs moyennes H_1 et H_2 de la courbe de la figure 1. La formule permettant de calculer le D. C.

est V $\times$ (H_2/H_1) $\times$ (60/T) dans laquelle : V, volume sanguin total; T, le nombre de secondes écoulées de 0 à T, c'est-à-dire la durée de la courbe de première circulation. L'utilisation de l'échelle de comptage permet de calculer les facteurs $H_2 \times 60$ et $H_1 \times T$. $H_2 \times 60$ est le nombre de coups comptés à l'état d'équilibre pendant 1 mn, $H_1 \times T$ le nombre de coups émis du fait de la première circulation. La branche descendante de la courbe, reportée en coordonnées semi-logarithmiques est une droite, dont l'extrapolation permet de préciser le temps T. On peut alors corriger le comptage effectif en fonction de la surface de la courbe théorique, et calculer l'activité radioactive correspondant à la courbe de première circulation. Dans les neuf cas, où nous avons pu comparer le D. C. mesuré par gammagraphie au D.C. évalué par la méthode gazométrique de Fick (non pratiquée simultanément), six fois les résultats furent concordants, trois fois le D. C. calculé par cathétérisme à quelques jours d'intervalle était considérablement plus élevé. Ceci s'explique sans doute par le fait que le cathétérisme cardiaque beaucoup plus choquant entraîne de la tachycardie et mesure en réalité un D. C. d'effort.

Mesure du volume sanguin central. — Le volume sanguin (V. S. C.), ou volume circulatoire compris entre le point d'injection et le point où la radioactivité est enregistrée, peut être mesuré par la formule de Hamilton. Il est égal au produit du D. C. par s. par le temps de traversée moyenne (T. T. M.) : V. S .C. = (D. C. $\times$ T. T. M.)/60. Le T. T. M., ou temps moyen mis par une particule quelconque pour traverser le circuit, est le temps séparant le milieu du temps d'injection intraveineuse de l'ordonnée passant par le centre de gravité de la courbe de première circulation. Les V. S. C. calculés par gammagraphie sont plus élevés que ceux obtenus par dilution de colorants. Ceci est dû à l'amortissement de notre système électronique et au fait, que notre courbe traduit le plus souvent des phénomènes ventriculaires mixtes droit et gauche, et a donc une surface accrue par rapport à celle de la courbe de dilution, qui n'enregistre qu'un seul effet à la périphérie de l'organisme.

Le temps de circulation pulmonaire a été étudié précédemment ([2]).

Applications en pathologie. — Notre technique gammagraphique permet *la mise en évidence des insuffisances valvulaires et la mesure des débits de fuite.* Sans insister sur la valeur diagnostique particulière du temps d'injection fémorale ([1]), ni sur les autres critères morphologiques proposés, on peut, avec Korner et Shillingford, substituer à l'analyse morphologique une analyse *quantitative.* Ces auteurs ont montré que la courbe de dilution dépend de trois facteurs : le D. C., lorsqu'il augmente, élève le pic de concentration et, accuse la pente de la branche descendante de l'onde de première circulation; le V. S. C. agit en sens inverse; l'insuffisance valvulaire enfin abaisse le pic de concentration et diminue considérablement la pente de la courbe. Ces auteurs ont montré, sur un modèle expérimental et à partir de nombres recueillis chez l'Homme par enregistrements de

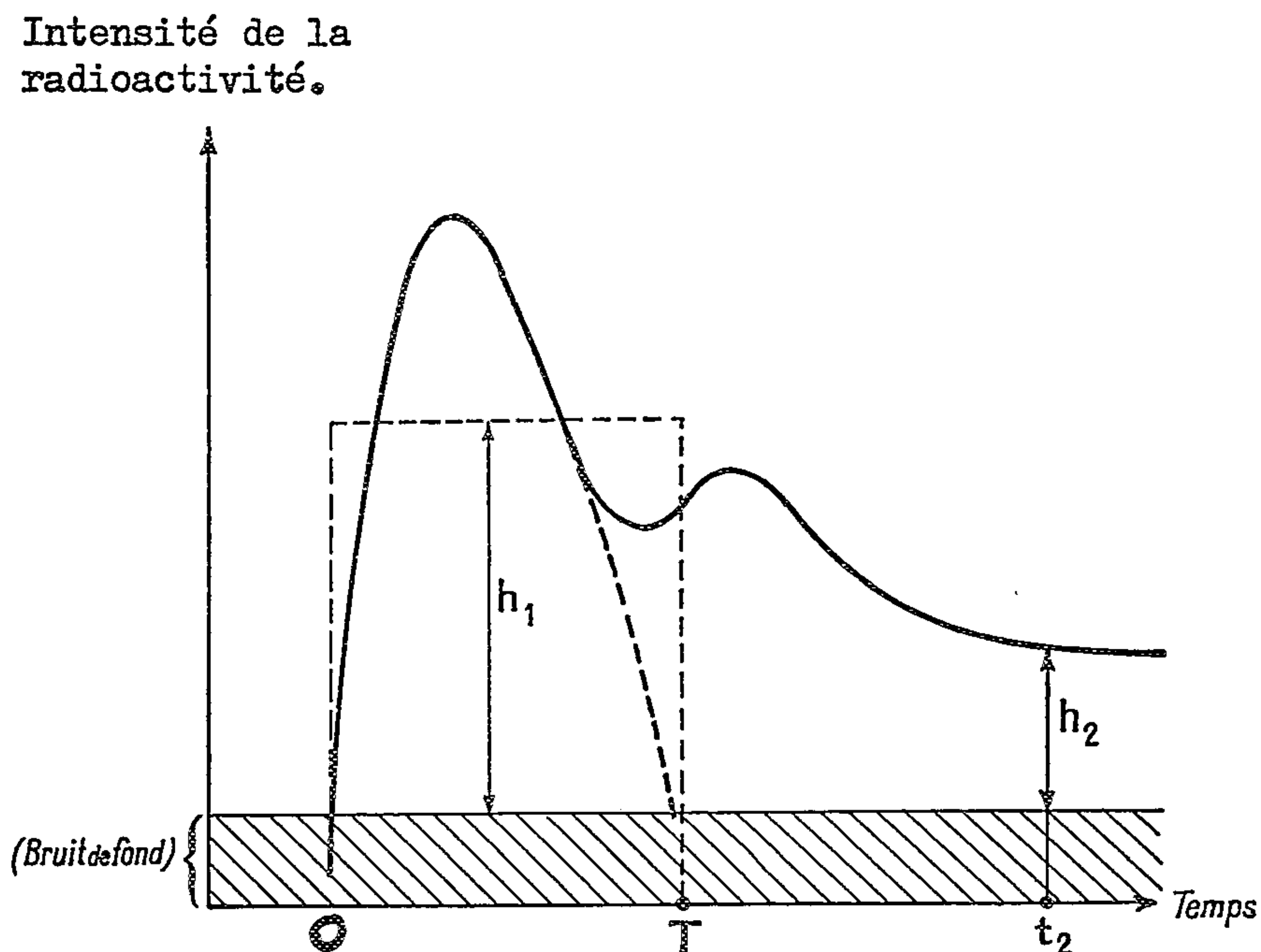


Fig. 1. — Courbe théorique de l'intensité de la radioactivité en fonction du temps.

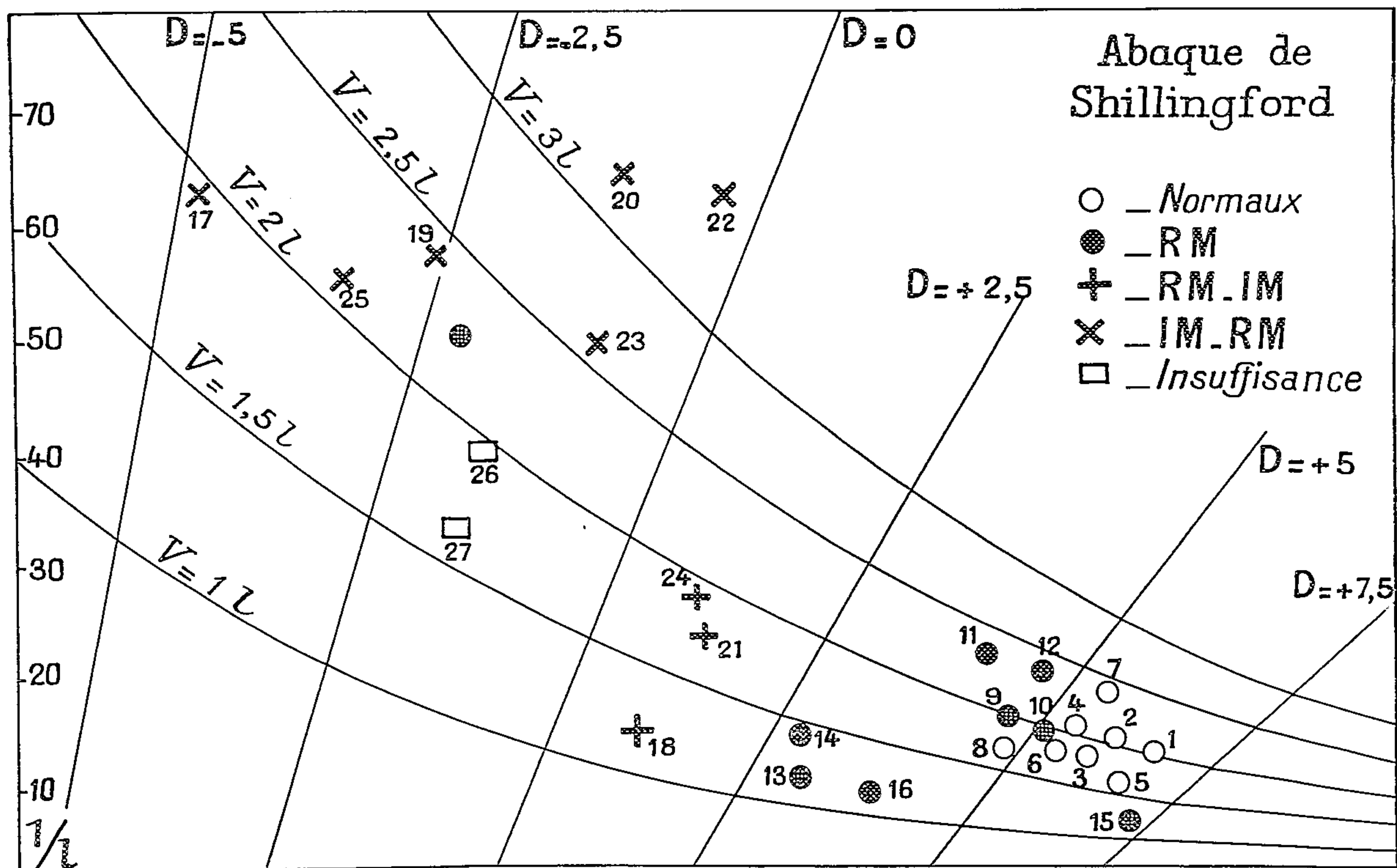


Fig. 2. — Abaque inspirée de Korner et Shillingford.

En ordonnée l'indice de pente (1/L), les chiffres correspondant à l'étalonnage de notre appareil D = D.C. théorique. V = V.S.C.

Pour les points notés de 1 à 16 il y a correspondance entre D. C. théorique et réel.

Pour les autres points, correspondant à des cardiopathies avec insuffisance valvulaire lorsqu'on fait correspondre un V.S.C. et un indice de pente (1/L), on détermine un D. C. théorique inférieur au débit réel. La différence algébrique représentant le débit de régurgitation.

courbes de dilution de colorants, que chez le sujet normal, la pente de décroissance de la courbe, le D. C. et le V. S. C. constituent à eux trois un ensemble au sens mathématique du terme. Ils ont réalisé une abaque sur laquelle on peut faire correspondre en un point le D. C., le V. S. C. et l'indice de pente d'un sujet normal. Par extrapolation, ils font correspondre, dans les courbes pathologiques, à un indice de pente calculé, et pour un V. S. C. calculé, *un D. C. théorique*. Alors que chez les sujets sans insuffisance valvulaire, D. C. théorique et réel sont évidemment identiques, on conçoit, que chez les insuffisants valvulaires le D. C. théorique indiqué par le point de corrélation entre l'indice de pente et le V. S. C. puisse être nul ou négatif. La différence algébrique entre les D. C. réel et théorique représente le débit de régurgitation. *Nous avons étalonné une abaque* à partir de huit sujets normaux et de 7 cardiaques (rétrécissements mitraux sans insuffisance). Nous avons établi une nouvelle échelle de l'indice de pente (1/L) (*fig.* 2), et ainsi pu évaluer l'importance de la régurgitation valvulaire, en différenciant les maladies mitrales, où la sténose prédomine (débit de fuite inférieur à 1,7 l/mn), de celles, où la régurgitation prédomine (débit de fuite supérieur à 3,9 l/mn). La distinction entre ces deux catégories était basée sur la conjonction des données cliniques, hémodynamiques et chirurgicales.

Dans les *cardiopathies congénitales* enfin, nous avons observé, dans les *shunts gauche-droit* les mêmes modifications que pour les régurgitations, le volume du shunt pouvant être calculé par la même méthode. Dans les *shunts droit-gauche* on note une apparition précoce de la radioactivité au niveau de la fémorale.

En conclusion, malgré ses imperfections tenant à l'amortissement de l'appareillage électronique, qui interdit de donner aux nombres une valeur absolue, et au défaut de focalisation stricte des sondes à scintillation utilisées, la gammagraphie réalise une méthode non sanglante, sans danger, qui permet de calculer le débit cardiaque au repos et après effort, d'affirmer l'existence d'une régurgitation valvulaire et d'en évaluer l'importance.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) J. Baillet, Ph. Laudat et P. Milliez, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1584.

(2) J. Baillet, Ph. Laudat, P. Ourbak, J. Carlotti et M. S. Moukhtar, *Acta Cardiologica*, 15, 1960, p. 31-48.

Bibliographie complète *in* P. Ourbak, *La gammagraphie cardiaque*, Thèse Médecine, Paris, 1960.

(*Faculté de Médecine, Paris, Institut National d'Hygiène.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparée de la répartition des acides nucléiques dans le bacille Proteus* P 18 *et dans une souche de formes L stable qui en dérive.* Note (*) de M[lles] **Monique Sensenbrenner**, **Anne-Marie Bader**, MM. **Tullio Terranova** et **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

Rapportée aux protéines, la teneur en acide désoxyribonucléique (ADN) des formes L (F.L.) est supérieure à celle des bactéries dont elles dérivent. Le taux d'acide ribonucléique est semblable dans les deux formes de microorganismes. Pendant la phase stationnaire, un « grand » élément des F.L. contient 75 fois plus d'ADN qu'une bactérie et les petites formes renferment 1/3 de l'ADN d'un Proteus.

Nous avons étudié la teneur en acides nucléiques du Proteus P 18 et d'une F. L. qui en dérive. Le Proteus et les F. L. ont été cultivés dans un même milieu hypertonique, bouillon-sérum de cheval décrit antérieurement ([1]). Ceci a permis d'établir la cinétique de la multiplication de ces deux formes de microorganismes et de les comparer aux diverses périodes de culture : phase de latence, phase de croissance exponentielle et phase stationnaire.

Nos essais ont porté sur le bacille Proteus P 18 et sur une souche L stable qui en dérive, isolée par Tulasne. Les cultures de Proteus et de F. L. de divers âges ont été centrifugées, lavées deux fois au Na Cl 9 °/₀₀ qui respecte l'intégrité des F. L., lyophilisées, puis soumises à l'extraction des lipides selon Folch ([2]) et de l'acidosoluble par l'acide trichloracétique. Après hydrolyse du résidu selon la technique de G. Schmidt et S. J. Thannhauser ([3]) et la séparation des fractions ribonucléiques et désoxyribonucléiques, le ribose a été déterminé dans les premières par la technique à l'orcinol selon W. Mejbaum ([4]) et le désoxyribose dans les secondes par la méthode de Z. Dische ([5]) modifiée par K. Burton ([6]).

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau I.

Tableau I.

Valeurs exprimées en microgrammes de phosphore nucléique pour 100 mg *de protéines.*

	Fin période latence.		Valeurs maximales (période exponentielle).		Début (période stationnaire).	
	Proteus.	Formes L.	Proteus.	Formes L.	Proteus.	Formes L.
Durée culture (h)...	1	2	2	6	15	24
ARN..............	1 700	1 574	2 230	2 074	1 550	1 491
ADN..............	310	406	310	513	393	530
$\frac{ARN}{ADN}$..............	5,50	3,88	7,20	4,04	3,94	2,82

Il ressort de l'examen de ce tableau que la teneur en ARN rapportée aux protéines est dans les F. L. à peine de 7 % supérieure à celle du Proteus

à la fin de la période de latence et au stade des valeurs maximales durant la période exponentielle, alors qu'au début de la phase stationnaire, les nombres sont similaires. Par contre, la teneur en ADN est plus élevée dans les F. L. tout au long de la culture. Enfin le rapport ARN/ADN est toujours plus élevé dans le Proteus, l'écart est à son maximum pendant la période exponentielle et se réduit entre les deux formes de micro-organismes durant la période stationnaire. A ce moment, ce rapport est d'environ 30 % supérieur dans le Proteus. Les rapports ARN/ADN s'avèrent plus élevés que ceux trouvés par R. Vendrely et R. Tulasne [7] (0,14). Ceci peut être dû au fait que leurs cultures de F. L. étaient plus âgées.

D'autre part, la teneur en ARN de nos F. L. sont plus proches de celles des bactéries normales que ce n'est le cas pour Kandler et coll. [8]. Il convient sans doute d'en rechercher la cause dans la composition du milieu de culture qui semble, dans notre cas, plus favorable aux F. L.

Il était évidemment intéressant de connaître la quantité d'ARN et d'ADN par bactérie et par élément des divers types de F. L. Ceci a pu être réalisé en appliquant la méthode de fractionnement que nous avons décrite antérieurement [1].

Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Valeurs exprimées en microgrammes de phosphore nucléique par bactérie ou par forme L *de diverses tailles.*

Formes L (48 h)	ARN.	ADN.
Fraction I (grande taille)	260.10^{-9}	130.10^{-9}
Fraction II (taille moyenne)	8 »	3 »
Fraction III (petite taille)	14 »	0,5 »
Proteus P 18 (24 h)	5,1 »	1,74 »

Il en ressort un fait fondamental : alors que les formes grandes contiennent 76 fois plus d'ADN que les bactéries, les formes petites qui correspondent à notre troisième fraction ne renferment qu'un tiers de la quantité d'ADN par bacille Proteus. Or dans les F. L. réversibles, les éléments de cette fraction peuvent reconstituer des bactéries. Peut-on en conclure que ces formes possèdent la quantité d'ADN minimale nécessaire pour la production de bactéries et que celle-ci est inférieure à la quantité totale de l'ADN bactérien ? Le problème est à l'étude.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) P. MANDEL, T. TERRANOVA et M. SENSENBRENNER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1469.
(2) J. FOLCH, *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 833.
(3) *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.
(4) *Z. Physiol. Chem.*, 258, 1939, p. 117.
(5) *Mikrochem.*, 2, 1930, p. 4.
(6) *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 315.
(7) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 785.
(8) O. KANDLER, C. ZEHENDER et J. MULLER, *Archiv. Mikrobiol.*, 24, 1956, p. 219.

(Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg et Istituto di Patologia Generale Università, Torino, Italie.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Interaction entre les protéines et les cations métalliques. Activité précipitante de quelques métaux sur les protéines sériques séparées par électrophorèse en gélose.* Note (*) de M. **José Uriel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une méthode, permettant d'évaluer le pouvoir précipitant des métaux envers les protéines sériques séparées par électrophorèse en gélose, est décrite. Les possibilités d'utilisation de certains métaux pour la précipitation réversible et sélective des protéines, en l'absence des solvants organiques, sont étudiées.

Les fixations multiples d'un cation métallique sur une protéine provoquent, dans les propriétés physicochimiques de la molécule protéique, différentes modifications. Elles peuvent se manifester par des changements de la mobilité électrophorétique, du spectre d'absorption et de la solubilité. Les variations de la solubilité peuvent aller jusqu'à l'agrégation des complexes et la précipitation totale de la protéine. Cette précipitation est provoquée par la formation préalable de complexes multiples métal-protéine, dont la nature et le nombre dépendent, à leur tour, d'une série de facteurs concernant la protéine elle-même, le métal réagissant et le milieu de la réaction. Il en résulte que, pour déterminer les lignes générales gouvernant ces interactions précipitantes, il faut d'abord préciser le rôle des différents facteurs sur l'extension des complexes et, corrélativement, le degré de précipitation d'une protéine.

Nous avons d'abord étudié l'activité précipitante d'une série de cations métalliques : Ca^{++}, Ba^{++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cd^{++}, Zn^{++} et Cu^{++}, vis-à-vis des protéines sériques séparées par électrophorèse en gélose selon la technique et le dispositif de Grabar et Williams ([1]).

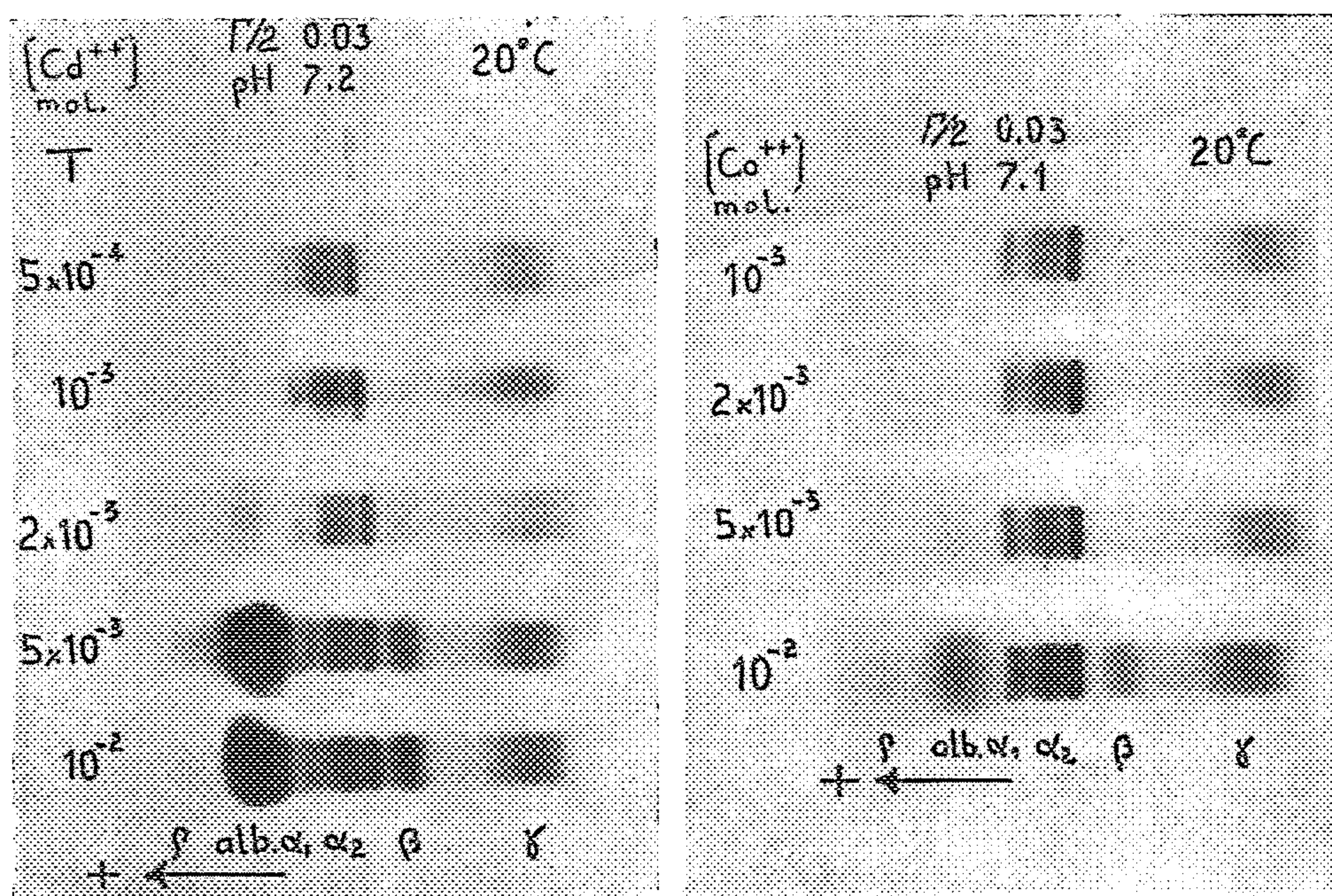
Pour évaluer l'activité précipitante, nous avons mis au point un procédé dont le principe et les lignes générales sont les suivants : lorsque la séparation électrophorétique (tampon véronal sodique, pH 8,2) des constituants sériques est accomplie, on plonge chaque plaque de gélose dans une solution précipitante constituée par le sel métallique (acétate ou nitrate) d'un des métaux précités. Le sel, en pénétrant par diffusion à l'intérieur du gel, provoque la précipitation de certaines des protéines présentes, lesquelles resteront ainsi fixées *in situ*. De leur côté, les constituants protéiques qui, dans les conditions de l'expérience, ne sont pas insolubles, diffuseront hors du gel dans la solution. Une fois atteinte la fin de ce double processus, la plaque de gélose est retirée de la solution précipitante et, par des techniques que nous avons décrites précédemment ([2]), soumise d'abord à une dessiccation sous papier filtre, ensuite à la caractérisation des protéines précipitées par coloration avec le Noir Amido. De cette façon, on peut apprécier, dans des conditions différentes (pH, force ionique, tempé-

rature, etc.), les modalités et le pouvoir de précipitation de chaque métal sur les protéines d'un mélange.

A l'aide de cette technique et en utilisant comme solution protéique le même mélange de sérums humains normaux, nous avons étudié :

— le pouvoir précipitant des différents cations métalliques lorsqu'ils sont utilisés à la même concentration (10^{-2} M);

— le pouvoir précipitant en fonction de la concentration de chaque métal;



— l'influence de la force ionique, du pH et de la température sur le pouvoir précipitant des métaux.

Bien que la précision et la reproductibilité limitées de la technique employée ne permettent pas d'en faire une méthode analytique quantitative, le procédé suivi permet, néanmoins, de dresser un schéma général des interactions précipitantes métal-protéine et d'en tirer quelques conclusions [3] :

a. Le pouvoir précipitant, sur les protéines sériques, des métaux étudiés, semble être non spécifique. Ceci se traduit par la possibilité de précipiter un même groupe donné de constituants protéiques avec des métaux différents, sous la réserve d'un choix convenable dans les concentrations respectives de chaque ion métallique. L'ensemble des métaux essayés peut être classé selon une série décroissante :



$$\mathrm{Cu} > \mathrm{Zn} > \mathrm{Cd} > \mathrm{Ni} > \mathrm{Co} > \mathrm{Mn} > \mathrm{Ba} > \mathrm{Ca},$$

qui exprime le pouvoir global de précipitation, c'est-à-dire le pourcentage

de protéines d'un mélange précipitées quand la contribution à la force ionique de la solution précipitante est entièrement constituée par le sel métallique essayé.

b. Il suffit de faire varier la concentration d'un même métal en l'accroissant à partir d'une valeur suffisamment basse, pour précipiter progressivement, les unes après les autres, plusieurs des protéines d'un mélange ou même la totalité, si l'activité précipitante du cation en essai est assez grande pour atteindre le seuil de précipitation globale du mélange (*fig.* 1). Malgré l'intérêt de cette constatation, elle ne semble avoir été, jusqu'à présent, que peu exploitée pour l'isolement de protéines par des métaux.

c. La force ionique et la température semblent avoir peu d'influence sur le degré de précipitation en gélose des complexes métalloprotéiques.

d. Le pouvoir précipitant augmente avec le pH dans l'intervalle compris entre 5,6 et 7,5.

e. Parmi les métaux étudiés, le cuivre est celui qui montre, et de loin, le plus grand pouvoir précipitant envers les protéines sériques soit, de l'Homme, soit du Cheval. Son seuil de précipitation global (concentration minimale d'un métal nécessaire pour précipiter l'ensemble des constituants d'un mélange) se situe autour d'une concentration molaire en ion cuivrique de 5.10^{-4}.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) P. Grabar et C. A. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.

(2) J. Uriel, *in* P. Grabar et P. Burtin, *L'Analyse Immuno-électrophorétique; ses applications aux milieux biologiques humains*, Masson, Paris, 1960.

(3) J. Uriel, *Thèse Doct. Univ.*, Paris, 1959.

(Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

IMMUNOLOGIE. — *Rapports entre le taux des anticorps précipitants et le degré d'immunité provoqués chez le Bœuf par la vaccination antiaphteuse.* Note (*) de M. MAURICE FEDIDA, présentée par M. Gaston Ramon.

La vaccination antiaphteuse des bovidés déclenche une série de réactions humorales dont la mise en évidence peut être réalisée par différentes méthodes sérologiques. Parmi celles-ci, la réaction d'Ouchterlony ([3]) de double diffusion en milieu gélifié n'a jamais été employée de façon systématique pour l'étude des sérums de bovins vaccinés.

Le but de l'expérience entreprise a été, d'une part, de vérifier si la vaccination pouvait faire apparaître des anticorps précipitants dans le sérum des animaux immunisés et, d'autre part, de rechercher si le taux de ces anticorps présentait une relation avec le degré d'immunité appréciée par « l'indice de protection K », cet indice étant calculé sur bovins par titrage comparé de virus aphteux par voie intralinguale sur vaccinés et sur témoins ([1]).

Le milieu de diffusion est constitué par un gel à 1,5 % d'agar-agar purifié. La lymphe des vésicules aphteuses représente l'antigène donnant les résultats les plus constants. Les sérums qui sont alors l'élément inconnu de la réaction proviennent de bovins vaccinés selon différentes modalités en vue de la détermination de « l'indice de protection ». Un même animal fournit, au cours de son immunisation ou après épreuve par inoculation virulente, plusieurs échantillons de sérum qui sont utilisés purs et non chauffés. Les vaccins employés étant monovalents, seule la réaction homologue avec le type de virus correspondant a été effectuée. La positivité de la réaction se manifeste par la présence, entre la cupule contenant le sérum et celle contenant le virus, d'une ligne de précipitation, quelquefois dédoublée, dont l'épaisseur permet d'apprécier, en première approximation, l'intensité de la réaction.

Le seuil de visibilité de la réaction est tel qu'aucun animal avant vaccination ne présente de ligne de précipitation. Par contre, l'immunisation artificielle déclenche l'apparition de lignes dont l'intensité suit assez fidèlement les valeurs de « l'indice de protection K » : l'absence de lignes correspond, le plus souvent, à des sérums provenant d'animaux dont « l'indice de protection » est inférieur ou égal à 10^1, les lignes fines et moyennes aux valeurs moyennes de K ($10^1 < K < 10^3$), les lignes épaisses aux valeurs élevées ($K > 10^3$) et à celles-là exclusivement.

La relation étroite existant entre la valeur de « l'indice de protection K » et la probabilité de lésions podales de généralisation ([2]), jointe au fait que l'intensité des lignes de précipitation va dans le même sens que la valeur de K a conduit à rechercher si la réaction en gélose pouvait avoir une valeur pronostique quant à l'apparition ou non de lésions secondaires

podales. A cet effet, les sérums d'animaux gardés huit jours en observation après inoculation pour permettre l'extériorisation de lésions podales ont été éprouvés par cette méthode. De cette expérience résumée dans le tableau I, se dégage la conclusion suivante : une réaction négative d'un sérum en gélose ne permet pas d'affirmer que l'animal correspondant présentera ou non des lésions secondaires. Par contre, l'existence d'anticorps précipitants décelables ne s'observe, à une exception près, que dans le sérum d'animaux suffisamment immunisés pour ne pas montrer de lésions secondaires.

TABLEAU I.

Relation entre l'existence ou non de lésions secondaires, sur bovins, et l'aspect de la réaction en gélose dans les sérums correspondants.

	Nombre de sérums correspondants ayant donné en gélose une réaction :	
Nombre de bovins vaccinés.	positive.	négative.
N'ayant pas présenté de lésions secondaires : 95	71 soit 74 %	24 soit 25 %
Ayant présenté des lésions secondaires : 61	1 soit moins de 2 %	60 soit 98 %

La réaction d'Ouchterlony permet, en outre, de suivre l'évolution des anticorps précipitants soit après vaccination, soit après inoculation virulente. Chez les animaux vaccinés, la réaction n'est jamais positive avant le 6e jour suivant la vaccination, l'apparition des anticorps étant d'autant plus précoce que la réaction sera plus intense au moment où l'on admet que l'immunité est installée, soit après 21 jours. Chez les animaux témoins inoculés avec du virus aphteux, l'apparition des anticorps s'observe dès le 5e jour après l'inoculation. Les lignes dues à la vaccination ne diffèrent, ni par leur aspect ni par leur intensité de celles dues à l'inoculation, dans la mesure du moins, où l'examen du sérum est réalisé sur un prélèvement effectué dans un intervalle de temps relativement court après la vaccination ou après l'inoculation. De ce fait il est nécessaire d'envisager avec beaucoup de circonspection l'emploi de la méthode d'Ouchterlony dans le dépistage, à leur arrivée dans un pays indemne de fièvre aphteuse, d'animaux guéris et, éventuellement, encore porteurs de virus, ainsi que l'espérait Moosbrugger ([3]).

L'étude, par la réaction d'Ouchterlony, de quelque 600 sérums d'animaux vaccinés contre la fièvre aphteuse montre ainsi que, si cette méthode ne peut, par elle seule, représenter un moyen indirect de contrôle de l'immunité, elle est néanmoins à utiliser avantageusement, en raison de sa relative simplicité, comme méthode d'appoint pour détecter les anticorps circulants et pour fournir une estimation approximative de l'immunité conférée par la vaccination.

(*) Séance du 2 mai 1960.

([1]) F. LUCAM et M. FEDIDA, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 49, 1958, p. 596.

(2) F. Lucam et M. Fedida, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2776.
(3) G. A. Moosbrugger, V. Spuhler et K. Meyer, Communication F. A. O., Paris, 13-17 février 1956.
(4) O. Ouchterlony, *Ark. Kemi.*, 26 B, 1949, p. 1.

(Laboratoire de Recherches de l'École Nationale Vétérinaire de Lyon.)

La séance est levée à 16 h.

R. C.

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 11 avril 1960.)

Note présentée le 4 avril 1960, de M. *Michel Perrin* et Mme *Arlette Vassy*, Perturbations subies par la raie verte de la lueur nocturne lors d'éjection de métaux alcalins à l'aide de fusées :

Page 2741, la figure se trouve la tête en bas et doit être retournée pour être d'accord avec le texte.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 MAI 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. ALAIN HOREAU prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Chimie, par la mort de M. *Paul Lebeau*.

L'Académie est informée de la XVIIIe ANNUAL PITTSBURGH DIFFRACTION CONFERENCE qui se tiendra du 9 au 11 novembre 1960 au Mellon Institute.

M. HANS STILLE, élu Correspondant pour la Section de Géologie, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. GUSTAVE RIBAUD fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de EUGÈNE et GENEVIÈVE DARMOIS intitulé : *Électrochimie théorique*, dont il a écrit la *Préface*.

Les Ouvrages suivants sont présentés

par M. HENRI VILLAT : Mémorial des sciences mathématiques, CXLI. *Mécanique non linéaire. Les oscillateurs à régimes quasi sinusoïdaux.* par AUGUSTIN BLAQUIÈRE;

par M. GUSTAVE RIBAUD : Mémorial des sciences physiques. LXIV. *Séismométrie théorique*, par Mme S. DUCLAUX.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Collection de monographies de chimie organique. Compléments au Traité de chimie organique. III. *Chromatographie en chimie organique et biologique*. Ouvrage publié sous la direction de EDGAR LEDERER. Volume II. *Applications en chimie biologique*.

2° JEAN TORLAIS. *Inventaire de la correspondance et des papiers de Réaumur conservés aux Archives de l'Académie des sciences de Paris.*

3° The Ciba Foundation for the promotion of international co-operation in medical and chemical research. *Report for* 1959.

4° Association scientifique des Pays de l'Océan Indien. *Répertoire des*

principales organisations scientifiques de l'Océan Indien. I. *Ceylan.*

5° Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. 209. *Physio-pathologie de l'altitude. Bibliographie*, par J. Rivolier et P. Biget; 210. *Abaque pour sondages électriques sur glace*, par L. Cagniard. *Premier essai de mesure électrique d'épaisseur d'un glacier*, par Mme C. Queille-Lefèvre, MM. Bauer et Girard.

6° Alfred Kastler. *Jean Cabannes*, 1885-1959.

7° *Genetical and physiological studies on collybia velutipes.* Inaugural dissertation by Karin Aschan-Åberg.

8° *A flash photolysis study of fluorescein.* Inaugural dissertation by Lars Lindqvist.

9° *Studies on the ecology, taxonomy and physiology of Swedish insect-associated blue stain fungi, especially the genus ceratocystis.* Inaugural dissertation by Aino Mathiesen-Käärik.

10° *Grafted skin. Observations on innervation and other qualities.* Akademisk avhandling av Bengt Pontén.

11° *On the excretion and the metabolism of histamine.* Akademisk vhandling av Kerstin Lindahl-Kiessling.

12° *Some problems in logical model-theory.* Akademisk avhandling av Lars Svenonius.

13° *Spontaneous and X-ray-induced somatic aberrations in* solanum tuberosum *L.*, by Aage Heiken (Thèse, Uppsala).

14° *Stereochemical studies on arylsubstituted carboxylic acids with special reference to the relationship between the optical rotary dispersion and configuration*, by Berndt Sjöberg (Thèse, Uppsala).

15° *Free erythrocyte copro- and protoporphyrin. A methodological and clinical study*, by Lars Wranne.

16° *Hidrogeologia de la region de Puerto Deseado*, por Nicolas Konzewitsch.

17° United States atomic energy commission. *Public availability of reports abstracted in nuclear science abstracts.* Book 1 and 2.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Expérimentation d'un missile pour recherches en haute atmosphère.* Note de M. MAURICE ROY.

1. Je voudrais signaler à l'attention de l'Académie, pour en souligner la signification scientifique et les possibilités d'extension, une expérience qui vient d'être accomplie avec un succès total par l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques, le 5 mai 1960, à 19 h 24, à partir de la base d'essais de la Marine nationale en l'île du Levant.

Cette expérience est la première d'une série préparée en accord avec le Service Technique Aéronautique pour étudier les conditions aérothermodynamiques dans lesquelles s'opère la rentrée dans l'atmosphère d'un mobile à très grande vitesse.

2. Le moyen d'expérimentation ou missile de recherche, dont la « tête de rentrée » est ici le support de l'étude expérimentale entreprise, est constitué par une fusée à quatre étages, munis chacun d'un propulseur à poudre, ces propulseurs étant allumés successivement et après détachement de l'étage précédemment actif, de façon à réaliser une trajectoire prédéterminée et appropriée à la recherche en cause.

3. Le dernier étage porte tous les instruments de mesure ainsi que l'appareillage d'émission et de modulation pour la transmission radioélectrique des signaux traduisant les mesures. Ce système multiplex à division de fréquences, du type à modulations de fréquence et d'amplitude, est associé à des détecteurs successivement commutés [1], qui ont permis ici de fonctionner avec 41 voies, dont 33 consacrées à des mesures manométriques et thermiques réparties sur la « tête de rentrée » en étude.

La même émission porteuse H. F. du missile, captée par des récepteurs à terre comparés deux à deux, fournit par mesure des différences de phase des signaux enregistrés la différence des distances du mobile aux récepteurs en cause. La précision du trajectographe basé sur ce principe [1], dont l'application postule la connaissance d'un point de la trajectoire, fourni ici par le point de départ, dépend de l'échelle et de la forme de la figure pyramidale constituée dans l'espace à chaque instant par le mobile et par quatre récepteurs. Tous les récepteurs transmettent par voie hertzienne H. F. leurs informations à un poste central.

Le 5 mai, la plus grande distance du mobile aux récepteurs atteignait 370 km et quatorze postes récepteurs étaient répartis sur une large

zone géographique, la distance maximale entre deux de ces postes atteignant 490 km.

4. L'expérience effectuée le 5 mai comportait l'allumage successif et à la montée des 1er, 2e et 3e étages. Le 3e étage, devenu inerte et restant solidaire du 4e, après avoir culminé à 150 km d'altitude, devait être séparé dans la descente à 45 km d'altitude, puis le 4e étage être allumé et s'accélérer jusqu'à atteindre la vitesse de 8 000 km/h à l'altitude de 25 km, point central en ce cas pour l'étude de « rentrée » projetée.

Le programme ainsi fixé et à réalisation prévue par voie automatique a été complètement et exactement rempli.

Tous les instruments de mesure, de transmission et de recueil des mesures, ainsi que de trajectographie, ont fonctionné sans aucune défaillance. En 6, 15 mn de description de la trajectoire, plus de 150 000 mesures ont été effectuées et recueillies. L'enregistrement sur bande magnétique a permis d'effectuer, au siège de l'O. N. E. R. A. où sont centralisés les équipements appropriés, la « lecture à vue » sur oscillographe et le dépouillement automatique de telles mesures, 12 h après le tir du missile de recherche.

5. En allumant le 4e étage à la montée pour viser de plus hautes altitudes, le missile de recherche en question aurait atteint une altitude supérieure à 300 km, qu'un faible allégement du 4e étage porterait à 375 km. L'expérience effectuée le 5 mai prouve ainsi que la France dispose maintenant d'un missile complètement approprié à des recherches scientifiques diverses, et notamment spatiales, s'étendant au-delà de l'ionosphère.

6. Je ne pourrais citer ici assez complètement les principaux auteurs et coopérants des recherches, études et opérations consacrées le 5 mai par un succès qui a couronné justement leurs persévérants efforts. Mais, il est à noter que cette expérience confirme l'intérêt majeur de l'unité de pensée et de responsabilité dans une opération d'ensemble de ce genre, depuis la conception du missile de recherche jusqu'à son utilisation, dépouillement des résultats compris.

(1) M. Roy, H. Le Boiteux, P. Lygrisse, J. Zakheim, R. Dugay, G. Moussette, R. Benoist, R. Laurentjoye, R. Gouillou et P. Palmieri, *La Recherche aéronautique*, n° 43, O.N.E.R.A., 1955.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'un intermédiaire dans une synthèse totale de la céto-11 œstrone.* Note (*) de MM. MAX MOUSSERON, FRANÇOIS WINTERNITZ et JOSEPH DIAZ.

La réaction de Diels-Alder avec les acétoxy-diènes de la série hydronaphtalénique permet d'aboutir à des composés tétracycliques ayant la structure D-homo nor-18 de stéricité convenable et susceptibles de conduire à une œstrone possédant une fonction oxygénée en position 11 ou 12.

On a montré auparavant ([1]) à ([4]) que les acétates d'énols de l'acétyl-1 cyclohexène et de l'aldéhyde cyclohexylidène acétique sont des diènes donnant facilement des produits d'addition avec les diénophiles classiques.

Nous avons étendu ce type de condensation à des acétates d'énols de la série hydronaphtalénique.

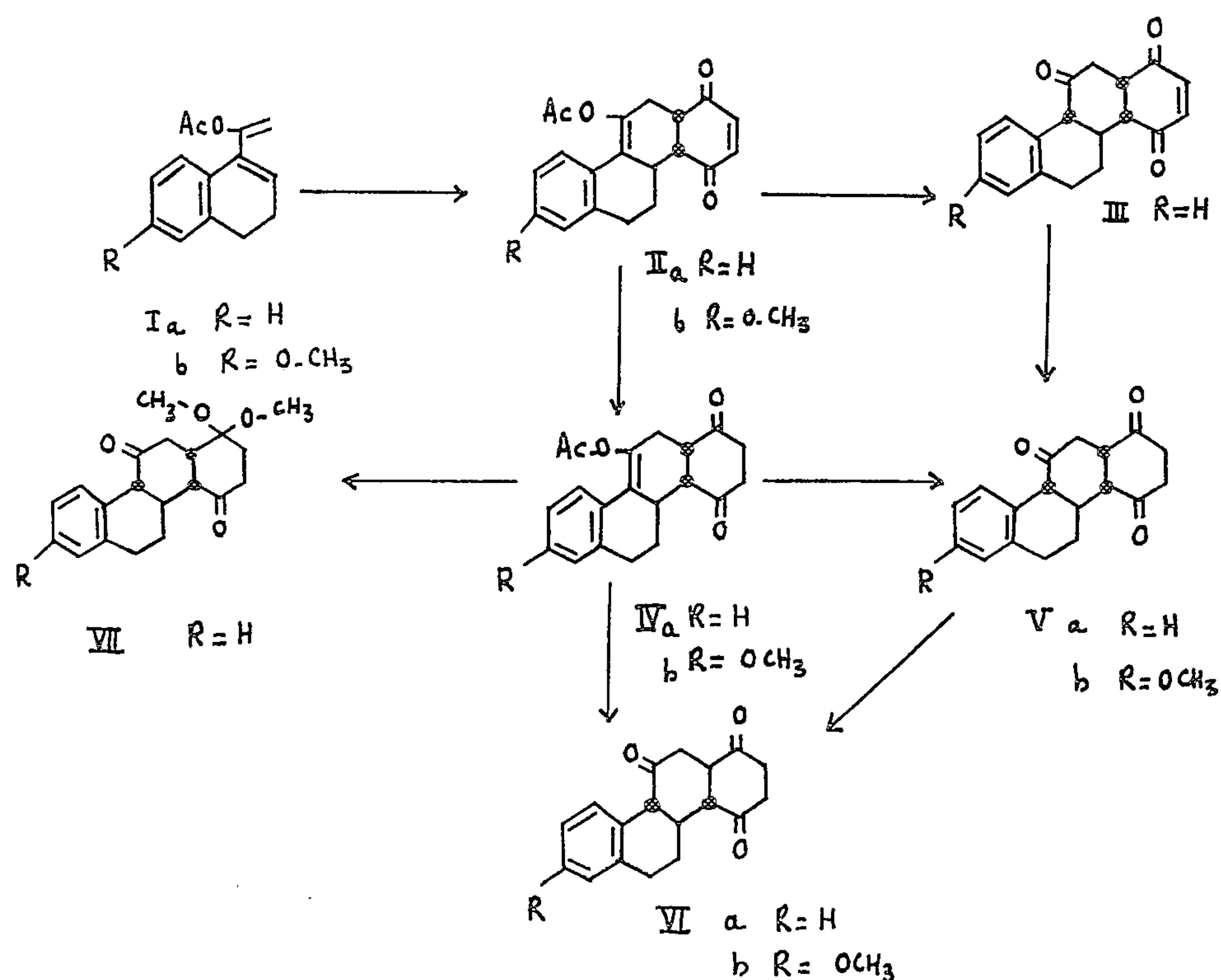
L'acétate d'énol de l'acétyl-1 dihydro-3.4 naphtalène ([5]) (I *a*) [$É_{0,2}$ 122-125°; ν (C=O), 1750 cm^{-1}; λ_{max}, 233 mμ; log ε 4,53] donne avec la quinone dans le cyclohexane à reflux, le produit d'addition (II *a*) [F 138-140°; $C_{20}H_{18}O_4$, calculé %, C 74,52; H 5,68; trouvé %, C 74,52; H 5,73; ν (C=O), 1760 et 1690 cm^{-1}; λ_{max} 236 mμ; log ε 4,26]. L'hydrolyse acide conduit à la tricétone trans-anti-cis (III) [F 152-155°; $C_{18}H_{16}O_3$, calculé %, C 77,12; H 5,75; trouvé %, C 77,12; H 5,82; ν (C=O), 1690 et 1715 cm^{-1}]. La réduction de (II *a*) par l'acide acétique-zinc donne (IV *a*) [F 141-143°; $C_{20}H_{20}O_4$, calculé %, C 74,05; H 6,22; trouvé %, C 74,17; H 6,20; ν (C=O), 1760 et 1720 cm^{-1}; λ_{max} 252 mμ; log ε 4,13] dont l'hydrolyse acide engendre la tricétone trans-anti-cis (V *a*) [F 145-146°; $C_{18}H_{18}O_3$, calculé %, C 76,57; H 6,43; trouvé %, C 76,67; H 6,51; ν (C=O), 1725cm^{-1}]. Cette tricétone saturée dans le cycle D est encore obtenue à partir de (III) par une réduction avec l'acide acétique-zinc. La chromatographie sur alumine basique (2 % en soude) ([6]) de (V *a*) ou de (IV *a*) les isomérise en tricétone trans-anti-trans (VI *a*) [F 164-166°; F (mélangé avec V *a*) 135-152°; $C_{18}H_{18}O_3$, trouvé %, C 76,54; H 6,59; ν (C=O), 1725 cm^{-1}].

Pour s'engager dans la voie décrite par Johnson ([7]) l'acétoxy-dicétone (IV *a*) a été acétalisée par le méthanol en présence d'une trace de méthanol chlorhydrique en (VII) [F 195-197°; $C_{20}H_{24}O_4$, calculé %, C 73,14; H 7,37; trouvé C 73,18; H 7,22; ν (C=O), 1715 et ν (acétal), 1050, 1080, 1100 et 1120 cm^{-1}].

La même suite de réactions à partir de l'acétate d'énol de l'acétyl-1 méthoxy-6 dihydro-3.4 naphtalène ([5]) (I *b*) [$É_{0,01}$ 120-125°; ν (C=O), 1755 cm^{-1}; λ_{max} 232 mμ; log ε 4,56] nous a donné le produit d'addition (II *b*) [F 130-132°; $C_{21}H_{20}O_5$, calculé %, C 71,58; H 5,72; trouvé %, C 71,57; H 5,85; ν (C=O), 1745 et 1680 cm^{-1}; λ_{max} 261 mμ; log ε 3,97].

L'hydrogénation de la double liaison du cycle D de (II *b*) par l'acide

acétique-zinc nous a donné (IV *b*) [F 165-167°; $C_{21}H_{22}O_5$, calculé %, C 71,17; H 6,26; trouvé %, C 71,05; H 6,35; ν (C=O), 1745 et 1710 cm^{-1}; λ_{max} 262 mμ; log ε 3,94]. L'hydrolyse de (IV *b*) en milieu acide donne une tricétone trans-anti-cis (V *b*) [F 148-150°; $C_{19}H_{20}O_4$, calculé %, C 73,06; H 6,45; trouvé %, C 72,95; 6,44; ν (C=O), 1720 cm^{-1}] et par chromatographie sur alumine basique de (IV *b*) on obtient (VI *b*) de structure trans-anti-trans [F 138-140°; $C_{19}H_{20}O_4$, trouvé %, C 72,91; H 6,57; ν (C=O), 1720 cm^{-1}].



D'autre part nous avons préparé l'aldéhyde méthoxy-6 tétralylidène-1 acétique [F 90-91°; $C_{13}H_{14}O_2$, calculé %, C 77,20; H 6,98; trouvé %, C 77,00; H 7,02; ν (C=O), 1650 cm^{-1}; λ_{max} 245 mμ; log ε 4,07 et λ_{max} 337mμ; log ε 4,48; 2.4-D. N. P.; F 203-205°; $C_{19}H_{18}O_5N_4$, calculé %, C 59,68; H 4,75; N 14,65; trouvé %, C 59,75; H 4,89; N 14,55; λ_{max} 414 mμ; log ε 4,59; semicarbazone; F 215-217°; $C_{14}H_{17}O_2N_3$, calculé %, C 64,84; H 6,61; N 16,21; trouvé, C 64,83; H 6,63; N 16,01] par action du bromure d'éthoxy-éthynyl-magnésium sur la méthoxy-6 tétralone-1, le carbinol résultant [ν (C≡C—O—C_2H_5), 2 250 cm^{-1} et ν (O—H), 3 600 cm^{-1}] ayant été hydrogéné en présence de Pd/CO_3Ca dans l'acétate d'éthyle en éthoxy-vinyl carbinol et suivi d'hydrolyse acide.

L'acétate d'énol de cet aldéhyde [$É_{0,01}$ 135-140°; ν (C=O) 1715 cm^{-1}; λ_{max}, 247 mμ; log ε 4,16] donne avec la quinone un produit d'addition de

structure syn-cis avec un excellent rendement [F 103-105°; $C_{21}H_{20}O_5$, calculé %, C 71,58; H 5,72; trouvé %, C 71,65; H 5,65; ν (C=O), 1740 et 1690 cm^{-1}; λ_{max} 270 $m\mu$; log ε 4,21].

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) F. WINTERNITZ et C. BALMOSSIÈRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 6, 767 et 1393.
(2) F. WINTERNITZ et C. BALMOSSIÈRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 669.
(3) M. F. ANSELL et G. T. BROOKS, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4518.
(4) I. N. NAZAROV, V. F. KUCHEROV, V. M. ANDREEV et G. M. SEGAL, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 104, 1955, p. 729.
(5) F. WINTERNITZ et J. DIAZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1444.
(6) I. N. NAZAROV, I. V. TORGOV et G. P. VERKHOLETOVA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 112, 1957, p. 1067.
(7) W. S. JOHNSON, P. A. ROBINS et J. WALKER, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 114.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les algèbres de Hilbert.*
Note de (*) M. OSAMU TAKENOUCHI, présentée par M. Gaston Julia.

Dans cette Note, l'auteur donne la définition d'une sous-algèbre de Hilbert d'une algèbre de Hilbert et étudie quelques-unes de ses propriétés.

1. Soit $\mathfrak{A}$ une algèbre de Hilbert [1] et soit $\mathfrak{H}$ le complété de $\mathfrak{A}$.

Comme notation, nous allons faire la convention suivante :

On peut, grâce aux hypothèses faites pour $\mathfrak{A}$, étendre par continuité la définition du produit de deux éléments de $\mathfrak{A}$ au produit de la forme zf ou fz où $z \in \mathfrak{A}$, $f \in \mathfrak{H}$. La fermeture (qui existe) de l'opérateur $z \to fz$ de $\mathfrak{A}$ dans $\mathfrak{H}$ sera désignée par T_f. Également est défini S_f en partant de l'opérateur $z \to zf$. f est borné si et seulement si T_f et S_f sont bornés, et, dans ce cas, ceux-ci sont des opérateurs ordinaires de multiplication à gauche et à droite.

2. *Définition* 1. — Un sous-ensemble $\mathcal{B}$ de $\mathfrak{A}$ est appelé *sous-algèbre de Hilbert* s'il est une sous-algèbre involutive de $\mathfrak{A}$ comme algèbre abstraite munie d'une involution.

La structure préhilbertienne induite de $\mathfrak{A}$ fait de $\mathcal{B}$ une algèbre de Hilbert, et, ainsi, on a le droit de parler d'éléments bornés pour $\mathcal{B}$, etc. Soit $\mathfrak{H}_{\mathcal{B}}$ l'adhérence de $\mathcal{B}$ dans $\mathfrak{H}$. Le projecteur de $\mathfrak{H}$ sur $\mathfrak{H}_{\mathcal{B}}$ sera noté par $E_{\mathcal{B}}$. Ceci posé, voici notre théorème principal [2] :

THÉORÈME 1. — *Un élément borné pour $\mathcal{B}$ est aussi borné pour $\mathfrak{A}$. L'image par $E_{\mathcal{B}}$ d'un élément borné pour $\mathfrak{A}$ est aussi borné pour $\mathcal{B}$. Par suite, l'image par $E_{\mathcal{B}}$ de l'algèbre de Hilbert achevée provenant de $\mathfrak{A}$ coïncide avec l'algèbre de Hilbert achevée provenant de $\mathcal{B}$.*

Désignons, pour un élément b de $\mathfrak{H}_{\mathcal{B}}$ borné pour $\mathcal{B}$, l'opérateur de multiplication à gauche (à droite) dans $\mathfrak{H}_{\mathcal{B}}$ par $T_b^{\mathcal{B}}$ (par $S_b^{\mathcal{B}}$). Alors *on a de plus*

$$|||T_b^{\mathcal{B}}||| = |||T_b|||, \qquad |||S_b^{\mathcal{B}}||| = |||S_b|||.$$

3. Nous allons ensuite considérer les algèbres d'opérateurs faiblement fermées $\mathbf{T}^a(\mathcal{B})$ et $\mathbf{S}^a(\mathcal{B})$ engendrées respectivement par les T_b, $b \in \mathcal{B}$ et les S_b, $b \in \mathcal{B}$. Ce ne sont pas en général des algèbres de von Neumann. Le projecteur maximal de $\mathbf{T}^a(\mathcal{B})$ est le projecteur sur le sous-espace fermé $\mathfrak{M}_1$ engendré par les xz pour $x \in \mathcal{B}, z \in \mathfrak{A}$, et, de même, celui de $\mathbf{S}^a(\mathcal{B})$ est le projecteur sur le sous-espace fermé $\mathfrak{M}_2$ engendré par les zx.

Soient $\mathbf{T}(\mathcal{B})$, $\mathbf{S}(\mathcal{B})$ les algèbres de multiplication à gauche et à droite de $\mathcal{B}$. (Ce sont des algèbres de von Neumann sur $\mathfrak{H}_{\mathcal{B}}$.)

Théorème 2. — *L'application qui fait correspondre T_b à $T_b^{\mathcal{B}}$ peut se prolonger en un isomorphisme entre $\mathbf{T}(\mathcal{B})$ et $\mathbf{T}^{\mathcal{A}}(\mathcal{B})$.* Et également pour $\mathbf{S}(\mathcal{B})$ et $\mathbf{S}^{\mathcal{A}}(\mathcal{B})$.

Théorème 3. — *Le commutant de $\mathbf{T}^{\mathcal{A}}(\mathcal{B})$ (respectivement $\mathbf{S}^{\mathcal{A}}(\mathcal{B})$), est l'algèbre de von Neumann engendrée par $\mathbf{S}(\mathcal{A})$ — l'algèbre de multiplication à droite de $\mathcal{A}$ — et $E_{\mathcal{B}}$ (respectivement par $\mathbf{T}(\mathcal{A})$ et $E_{\mathcal{B}}$),* lor*sque $\mathfrak{M}_1$ (respectivement $\mathfrak{M}_2$) est $\mathfrak{H}$ tout entier.*

4. Lemme. — *Pour deux éléments f, g de $\mathfrak{H}$, les trois conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) *La fermeture de $T_f T_g$ et la fermeture de $T_g T_f$ coïncident* ([3]).

(ii) *$T_f T_g$ et $T_g T_f$ sont définis tous les deux sur un sous-ensemble dense dans $\mathcal{A}$ sur lequel ils coïncident.*

(iii) *Pour $z \in \mathcal{A}$ quelconque, $(zf, g^*) = (fz, g^*)$.*

Définition 2. — f et g sont appelés *commutatifs*, si l'une des trois conditions équivalentes du Lemme est remplie pour f et g.

Pour un sous-ensemble quelconque $\mathfrak{E}$ et $\mathcal{A}$, nous allons écrire $[\mathfrak{E}']$ l'ensemble des éléments f de $\mathfrak{H}$ tels que f et f^* commutent à tous les éléments de $\mathfrak{E}$.

Théorème 4. — *L'ensemble $\mathfrak{E}$ des éléments bornés contenus dans $[\mathfrak{E}']$ est dense dans $[\mathfrak{E}']$ et forme une sous-algèbre de Hilbert de $\mathcal{A}$, l'algèbre de Hilbert achevée provenant de $\mathcal{A}$.*

4. Il va sans dire que ces propositions se transposent pour les algèbres de von Neumann munies d'une trace normale semi-finie et fidèle.

(*) Séance du 4 avril 1960.

([1]) Pour la définition des algèbres de Hilbert et les terminologies qui s'y rattachent, *voir* J. Dixmier, *Algèbres de von Neumann* (Gauthier-Villars, Paris, 1957), chap. I, § 5. D'ailleurs, le présent auteur a modifié légèrement la notion et la notation, pour les opérateurs et les algèbres de multiplication à gauche et à droite, employée dans cet ouvrage.

([2]) Ce théorème a été énoncé dans un cas particulier, c'est-à-dire dans le cas ou le sous-espace $\mathfrak{M}_1$ ou $\mathfrak{M}_2$ considéré dans la section 3 est $\mathfrak{H}$ tout entier, par J. Dixmier, *Formes linéaires sur un anneau d'opérateurs* (*Bull. Soc. Math. Fr.*, 81, 1953) et H. Umegaki : *Conditional expectation in an operator algebra* (*Tohoku Math. J.*, 6, 1954).

([3]) L'existence des fermetures de ces opérateurs se déduit de la théorie des opérateurs non bornés dans F. J. Murray et J. von Neumann, *On rings of operators* (*Ann. Math.*, 37, 1936), chap. XVI et I. E. Segal : *A non-commutative extension of abstract integration* (*Ann. Math.*, 57, 1953), § 2.

TOPOLOGIE. — *Sur la suite exacte de cohomologie non abélienne.* Note de M. NGUYENDINHNGOC [1], présentée par M. Arnaud Denjoy.

Interprétation géométrique et prolongement de la suite exacte de cohomologie non abélienne classique [8] par une nouvelle définition de $H^2(X, G)$.

La classification des espaces fibrés principaux sur un espace topologique X, de groupe structural topologique G, peut se faire : (i) à l'aide de l'espace classant $\overline{W}(G)$ [10], chaque classe d'espaces fibrés isomorphes correspondant à une classe d'homotopie d'applications continues de X dans $\overline{W}(G)$, c'est-à-dire à un élément de $\pi_0[\mathrm{Hom}(X, \overline{W}(G))]$ noté brièvement dans la suite par $\pi_0[X, \overline{W}(G)]$; (ii) par l'ensemble de cohomologie non abélienne $H^1(X, \underline{G})$ à coefficients dans le faisceau des jets locaux d'applications continues d'ouverts de X dans G [4], [7], [8].

Il s'agit de donner ici un sens géométrique à la notion de cohomologie non abélienne de dimension 2 [1b] en étudiant par la technique semi-simpliciale [2] la relation entre les deux modes de classification des espaces fibrés. En particulier, cela permet de prolonger la suite exacte de cohomologie non abélienne classique [7b], [8] par une nouvelle définition de $H^2(X, \underline{G})$.

Condition (S). — On se restreint ici aux espaces topologiques X qui sont tels que l'application canonique $|\hat{X}| \to X$ soit une équivalence homotopique, $|\hat{X}|$ désignant la réalisation géométrique du complexe singulier total $\hat{X}$ de X. Cette condition nous permet d'utiliser l'isomorphisme canonique et *fonctoriel* suivant :

$$\pi: \quad \pi_0[X, \overline{W}(G)] \to \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})],$$

où $\overline{W}(\hat{G})$ indique la $\overline{W}$-construction classique [11] relative au groupe simplicial $\hat{G}$, complexe singulier total de G et $\pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})]$, l'ensemble des classes d'homotopie des applications semi-simpliciales complètes de $\hat{X}$ dans $\overline{W}(\hat{G})$.

DÉFINITION. — $H^2(X, \underline{G}) = \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})])]$, *où* $A(Y)$ *désigne le sous-groupe maximal du monoïde* Y^Y [2].

Dans l'ensemble $H^2(X, \underline{G})$ on choisit comme *élément distingué* qu'on désigne par 0 dans la suite, celui qui correspond à la classe d'homotopie de l'application constante de $\hat{X}$ dans $\overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})]$.

On va maintenant construire une application canonique

$$\partial_1: \quad H^1(X, \underline{G}'') \to H^2(X, \underline{G}),$$

fonctoriellement associée à toute suite exacte de groupes non abéliens

(1) $$e \to G \to G' \to G'' \to e.$$

Observons d'abord qu'en passant aux complexes singuliers on obtient la suite exacte

(1') $$\hat{e} \to \hat{G} \to \hat{G}' \to \hat{G}'' \to \hat{e}.$$

On en déduit la fibration de Kan ([12a])

(2) $$\overline{W}(\hat{G}) \to \overline{W}(\hat{G}') \to \overline{W}(\hat{G}'').$$

Or d'après ([2]) il existe toujours un groupe simplicial $A[\overline{W}(\hat{G})]$ tel que la fibration (2) soit associée à la fibration principale sur $\overline{W}(\hat{G}'')$ de fibre $A[\overline{W}(\hat{G})]$.

Lemme I. — *La fibration (2) correspond à une application*

$$\sigma: \quad \overline{W}(\hat{G}'') \to \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})]),$$

unique à une homotopie près.

En effet, la fibration (2) donne par une rétraction fibrée $R : \overline{W}(\hat{G}') \to E$, un espace fibré minimal E qui est un Kan-fibré ([2]) unique à une équivalence près. L'injection canonique J de la fibre-type Y de E dans $\overline{W}(\hat{G})$ relative à la rétraction R, induit ([2]) l'injection du groupe simplicial $A[Y]$ dans $A[\overline{W}(\hat{G})]$. Il s'ensuit que l'application σ ne dépend pas du choix de E.

De cette façon, la fibration (2) définit un élément unique $\sigma^* \in \pi_0[\overline{W}(\hat{G}''), \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})])]$ qu'on va utiliser pour définir l'application ∂_1.

Lemme II. — *Il existe un isomorphisme canonique* ([12b])

$$\Sigma_0: \quad \pi_0[X, \overline{W}(G'')] \to H^1(X, \underline{G}'').$$

En effet, la fibration $G'' \to W(G'') \to \overline{W}(G'')$ correspond à une classe de cohomologie bien déterminée $[\xi_0] \in H^1(\overline{W}(G''), \underline{G}'')$. D'autre part, soit une fibration $p_f : E \to X$ induite par une application continue $f : X \to \overline{W}(G'')$. On définit l'application Σ_0 par la relation

$$\Sigma_0(\{f\}) = f^*([\xi_0]),$$

où $f^* : H^1(\overline{W}(G''), \underline{G}'') \to H^1(X, G'')$ est l'application canonique induite par f, et $\{f\} \in \pi_0[X, \overline{W}(\underline{G}'')]$ désigne la classe d'homotopie de f. On démontre ensuite que Σ_0 est une bijection ([3]).

Soit maintenant $[\xi] \in H^1(X, \underline{G}'')$. Par les isomorphismes Σ_0 et π on obtient un élément bien déterminé $(\pi \circ \Sigma_0^{-1})([\xi]) = \bar{x} \in \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\underline{\hat{G}}'')]$. Alors $\sigma^* \bar{x}$ est un élément bien déterminé de $\pi_0[\hat{X}, \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})])]$. On définit ∂_1 par la relation

$$\partial_1([\xi]) = \sigma^* \bar{x}.$$

D'après la définition de $H^2(X, \underline{G})$ et par le fait qu'un espace fibré est trivial si et seulement si son fibré principal associé est trivial ([5a]), ([2]) on a le

Théorème. — *Étant donnée une suite exacte de groupes non abéliens*

$$e \to G \xrightarrow{i} G' \xrightarrow{j} G'' \to e$$

la suite de cohomologie

$$(3) \qquad e \to H^0(X, \underline{G}) \xrightarrow{i_0} H^0(X, \underline{G}') \xrightarrow{j_0} H^0(X, \underline{G}'') \xrightarrow{\partial_0} H^1(X, \underline{G}) \xrightarrow{i_1} H^1(X, \underline{G}') \xrightarrow{j_1} H^1(X, \underline{G}'') \xrightarrow{\partial_1} H^2(X, \underline{G})$$

est exacte.

Remarque I. — L'interprétation de l'exactitude de cette suite est liée étroitement au problème général de l'extension du groupe structural d'un espace fibré, problème posé par M. C. Ehresmann ([5b]), qui a esquissé une méthode de solution progressive sur les différents squelettes de la base, méthode qui conduit à des obstacles. En effet, soit un espace fibré E″ correspondant à $[\xi] \in H^1(X, \underline{G}'')$, pour qu'on puisse faire l'extension du groupe structural G″ de E″ au groupe G′, extension de G″ par G, il faut et il suffit qu'on ait $\partial_1([\xi]) = \theta$.

Un résultat analogue a été obtenu par P. Dedecker ([4b]). Si G′ est un groupe de Lie compact connexe, fibré sur G″, A. Hæfliger ([9b]) a trouvé une condition *suffisante* en termes de classes caractéristiques. On peut aussi utiliser l'application ∂_1 pour étudier les Γ-superstructures d'ordre r ([9b]).

Remarque II. — Si G est abélien, l'ensemble de cohomologie $H^2(X, \underline{G})$ défini précédemment devient le groupe de cohomologie abélienne classique, car $A[\overline{W}(\hat{G})]$ équivaut à $\overline{W}^2(\hat{G})$ dans ce cas.

Remarque III. — Si $\overline{W}(G')$ est un espace fibré sur $\overline{W}(G'')$ au sens de Hurewicz-Steenrod, on pourrait abandonner la condition (S) en utilisant les résultats récents de E. R. Fadell ([6]) pour aboutir à un exposé entièrement géométrique de ce qui précède.

(1) L'auteur a profité de discussions avec M. Wei Shu Shih.

(2) M. G. Barratt, V. K. Gugenheim et J. C. Moore, *Amer. J. Math.*, 81, nº 3, 1959, p. 639-657.

(3) H. Cartan, *Séminaire E. N. S.*, Paris, 1956-1957, exp. nº 4.

(4) P. Dedecker : *a. Bull. Soc. Math. Belg.*, 6, 1953, p. 97-125; *b. Canad. J. Math.*, 12, nº 2, 1960, p. 231-251.

(5) C. Ehresmann : *a. Colloque international de Topologie algébrique*, C. N. R. S., Paris, 1949, p. 3-15; *b. Colloque de Topologie*, Bruxelles, 1950, p. 29-55.

(6) E. R. Fadell, *Amer. Math. Soc.*, Notices, 2, 1960, p. 69.

(7) J. Frenkel : *a. Comptes rendus*, 236, 1953, p. 40; *b. Bull. Soc. Math. Fr.*, 85, 1957, p. 135-220.

(8) A. Grothendieck, *A general theory of fibre spaces with structure sheaf*, University of Kansas, multig., 2e éd., 1958.

(9) A. Haefliger : *a. Comptes rendus*, 243, 1956, p. 558; *b. Comm. Mat. Helv.*, 1958, p. 248-329.

(10) J. Milnor, *Ann. Math.*, 63, nº 3, 1956, p. 430-436.

(11) J. C. Moore, *Lect. on Homotopy theory*, multig., Princeton, 1955-1956.

(12) Wei Shu Shih : *a. Séminaire Ehresmann*, Paris, 1957-1958; *b. Ibid.*, 1959-1960, exp. du 15 décembre 1959.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Une interprétation de la forme de courbure d'une connexion infinitésimale.* Note (*) de M. GILLES LEGRAND, présentée par M. Joseph Pérès.

La forme de courbure d'une connexion infinitésimale sur un espace fibré principal E s'identifie canoniquement à la forme de torsion de la Π-structure réelle définie sur E par les champs de sous-espaces tangents verticaux et horizontaux.

Soit E un espace fibré principal différentiable (de classe C^∞), de groupe structural de Lie G. Au point $z \in E$, nous désignerons par Θ_z l'espace vectoriel tangent à E et par $\mathcal{V}_z$ le sous-espace de Θ_z constitué par les vecteurs *verticaux* (c'est-à-dire tangents à la fibre). Nous supposons donnée sur E une connexion infinitésimale, déterminée en chaque point z par un sous-espace $\mathcal{H}_z$ de Θ_z supplémentaire de $\mathcal{V}_z$, le champ $(\mathcal{H}_z)$ étant différentiable et invariant par G opérant à droite sur E; les vecteurs de $\mathcal{H}_z$ sont dits *horizontaux*. Les champs $(\mathcal{V}_z)$ et $(\mathcal{H}_z)$ définissent sur E deux T-structures réelles supplémentaires [1]. Le couple $[(\mathcal{V}_z), (\mathcal{H}_z)]$ détermine donc une Π-structure réelle [2].

Désignons par $\mathcal{G}$ l'algèbre de Lie de G, par q l'isomorphisme de $\mathcal{V}_z$ sur $\mathcal{G}$ qui, à un vecteur vertical, fait correspondre l'élément de $\mathcal{G}$ qu'il engendre [3], par $\mathcal{V}\tau$ (resp. $\mathcal{H}\tau$) la partie verticale (resp. horizontale) [au sens de [3]] d'un vecteur τ de Θ_z. A la connexion infinitésimale est associée la 1-forme sur E à valeurs dans $\mathcal{G}$ définie par $\omega(\tau) = q(\mathcal{V}\tau)$.

Soit $\Theta_z^{\wedge(2)}$ l'espace vectoriel des tenseurs contravariants du second ordre et antisymétriques, définis sur Θ_z. La *forme de torsion* de la Π-structure envisagée détermine en chaque point z de E une application linéaire T de $\Theta_z^{\wedge(2)}$ dans Θ_z. Le champ $(\mathcal{V}_z)$ étant complètement intégrable, l'image de $\Theta_z^{\wedge(2)}$ par T est contenue dans $\mathcal{V}_z$. Si l'on compose T avec l'application q, on définit sur E une 2-forme $(q \circ T)$ à valeurs dans $\mathcal{G}$, que l'on peut identifier à la forme de torsion.

Le champ $(\mathcal{H}_z)$ étant déterminé par l'équation $\omega = 0$, il résulte de la définition de la forme de torsion d'une Π-structure que l'on a, pour deux vecteurs quelconques σ_1 et σ_2 de $\mathcal{H}_z$,

$$d\omega(\sigma_1 \wedge \sigma_2) = q \circ T(\sigma_1 \wedge \sigma_2).$$

On en déduit que, pour deux vecteurs quelconques τ_1 et τ_2 de Θ_z, on a

$$q \circ T(\tau_1 \wedge \tau_2) = q \circ T(\mathcal{H}\tau_1 \wedge \mathcal{H}\tau_2) = d\omega(\mathcal{H}\tau_1 \wedge \mathcal{H}\tau_2) = \Omega(\tau_1 \wedge \tau_2),$$

où Ω désigne la forme de courbure de la connexion. Nous énoncerons

THÉORÈME. — *La forme de torsion de la* Π-*structure réelle déterminée sur un espace fibré principal muni d'une connexion infinitésimale par les*

champs de sous-espaces tangents verticaux et horizontaux peut être canoniquement identifiée à la forme de courbure de la connexion.

Il en résulte que *la nullité de la forme de courbure est une condition nécessaire et suffisante pour que le champ* ($\mathcal{H}_z$) *soit complètement intégrable.*

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) G. LEGRAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3266.

(2) G. LEGRAND, *Rend. Circ. Mat.*, Palerme, 7 et 8, 1958-1959.

(3) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Rome, 1955.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la classification des variétés riemanniennes homogènes à courbure constante.* Note de M. **Joseph A. Wolf**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit $p : \mathrm{N} \to \mathrm{M}$ un revêtement riemannien, c'est-à-dire un revêtement où N et M sont des variétés riemanniennes connexes et p est une isométrie locale. Les éléments du groupe du revêtement, c'est-à-dire les homéomorphismes $d : \mathrm{N} \to \mathrm{N}$ tels que $p.d = p$, sont des isométries de N.

Théorème 1. — *Soient* $p : \mathrm{N} \to \mathrm{M}$ *un revêtement riemannien et* B *le centralisateur du groupe du revêtement dans le groupe des isométries de* N. *Si* M *est une variété riemannienne homogène,* B *est transitif sur* N. *Si* B *est transitif sur* N *et si le revêtement est galoisien,* M *est une variété riemannienne homogène.*

Démonstration. — Soient $a : \mathrm{H} \to \mathrm{G}$ le revêtement universel de la composante connexe du groupe des isométries de M, M une variété riemannienne homogène, $n \in \mathrm{N}$ et $m = p(n)$. $f : \mathrm{H} \to \mathrm{M}$ par $f(h) = h(m)$ est surjectif parce que H opère transitivement sur M par $h(x) = a(h)(x)$. H étant simplement connexe il y a un relèvement $f' : \mathrm{H} \to \mathrm{N}$ telle que $f'(1) = n$ et $f = p.f'$. f' étant surjectif, conséquence de la surjectivité de f, H opère transitivement sur N par $h(f'(h_1)) = f'(hh_1)$. En rendant cette action effective on obtient un revêtement $b : \mathrm{G}' \to \mathrm{G}$ de G par un groupe transitif d'isométries de N où $p.g' = b(g').p$. Conservant la structure p-fibrée de N, G′ normalise le groupe D du revêtement. G′ étant connexe et D étant discret, G′ centralise D.

Soient p galoisien et B transitif sur N. Conservant la structure p-fibrée de N, B induit un groupe transitif d'isométries de M. C.Q.F.D.

Définition. — *On appellera translation de Clifford d'un espace métrique une isométrie telle que la distance entre un point et son image soit constante.*

Théorème 2. — *Soient* $p : \mathrm{N} \to \mathrm{M}$ *un revêtement riemannien,* M *une variété riemannienne homogène et* D *le groupe du revêtement. Chaque élément de* D *est une translation de Clifford de* N.

C'est une conséquence immédiate du théorème 1.

2. Classification :

Théorème 3. — *Une variété riemannienne homogène connexe à courbure sectionnelle constante négative est un espace hyperbolique.*

Démonstration. — Une telle variété M admet un revêtement riemannien par un espace hyperbolique H^n. En utilisant le théorème 2 il suffit de démontrer qu'une translation de Clifford d de H^n est l'identité. Deux géodésiques distinctes de H^n étant divergentes, d conserve chaque géodésique. Chaque point de H^n étant l'intersection de deux géodésiques, d est l'identité. C.Q.F.D.

Théorème 4. — *Une variété riemannienne homogène connexe à courbure sectionnelle nulle est produit d'un espace euclidien et d'un tore localement euclidien.*

Démonstration. — Une telle variété M admet un revêtement riemannien par un espace euclidien R^n. En utilisant le théorème 2 il suffit de démontrer qu'une translation de Clifford d de R^n est une translation au sens ordinaire. Or deux droites non parallèles de R^n étant divergentes, d transforme toute droite en une droite parallèle. C.Q.F.D.

Nous désignerons par F l'un des trois corps R (réel), C (complexe) ou K (quaternionien), par F^* le groupe multiplicatif des éléments $\neq 0$ de F, et par F' le sous-groupe de F^* des éléments unitaires de F.

Théorème 5. — *Soient* V *un espace vectoriel hermitien à gauche sur* F, k *un nombre réel* > 0, S *la sphère* $\| x \| = k^{-1/2}$ *dans* V, *et* D *un sous-groupe fini de* F' *qui opère sur* S *par multiplication scalaire.* S *étant muni de la structure riemannienne évidente,* $M = S/D$ *est une variété riemannienne homogène à courbure sectionnelle constante* k *et à groupe fondamental* D. *Toute variété riemannienne homogène connexe à courbure sectionnelle constante positive est isométrique à un espace* M *obtenu de cette façon.*

Démonstration. — La première partie est une conséquence immédiate du théorème 1 et du fait que le groupe unitaire de V est transitif sur S et centralise D.

Soient M un espace riemannien homogène connexe de dimension $n-1$ à courbure sectionnelle constante positive k et groupe fondamental D, V un espace euclidien de dimension n et S la sphère de rayon $k^{-1/2}$ dans V. Il existe un revêtement riemannien $p : S \to M$ de groupe D. Le groupe des isométries de S est le groupe orthogonal $O(n)$. Le centralisateur B de D dans $O(n)$ étant transitif sur S, d'après le théorème 1, il est irréductible sur V. Il en résulte que le centralisateur F de B dans l'algèbre des endomorphismes R-linéaires de V est une algèbre à division sur R, donc isomorphe à R, C ou K, et V peut être considéré comme un espace vectoriel sur F. La démonstration s'achève de façon évidente. C.Q.F.D.

Observons que si $F = C$ ou K et si le sous-groupe D de F^* est contenu dans un sous-corps $F_1 = R$ ou C, la variété M de l'énoncé précédent est la même, que l'on considère V comme espace vectoriel sur F ou sur F_1. Lorsque $F = R$ ou C les sous-groupes finis de F^* sont cycliques, d'ordre 1 ou 2 si $F = R$, et isomorphes si et seulement s'ils coïncident. Les sous-groupes finis de K^* non contenus dans un sous-corps complexe sont les groupes diédriques binaires et polyédriques binaires, images réciproques des sous-groupes diédriques et polyédriques de SO(3) dans le revêtement $K' = \text{Spin}(3) \to SO(3)$, isomorphes si et seulement s'ils sont conjugués dans K'.

Corollaire. — *Une variété riemannienne homogène connexe à courbure sectionnelle constante donnée* $k > 0$ *est déterminée, à une isométrie près,*

par sa dimension $n-1$ *et son groupe fondamental* D; *les seuls cas sont* $D = 1$ *ou* Z_2, $n = 2m$ *et* $D = Z_q (q > 2)$, *et* $n = 4m$ *et* D = *groupe diédrique binaire ou polyédrique binaire.*

3. J'ai pu montrer, par une méthode arithmérique, que le centralisateur dans $O(n)$ d'un sous-groupe fini de $O(n)$ qui se compose des translations de Clifford de S^{n-1} est transitif sur S^{n-1}. Le théorème 5 et son corollaire avaient d'abord été obtenus par cette méthode. La méthode plus simple utilisée ici m'a été suggérée par M. Jacques Tits. Le résultat mentionné conduit au

Théorème 6. — *Soient* $N = H^n$, R^n *ou* S^n *et* D *un groupe discret sans point fixe d'isométries de* N. *La variété riemannienne* N/D *est homogène si et seulement si* D *se compose de translations de Clifford de* N.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le problème du coin plan élastique.*

Note (*) de M. PETRE P. TEODORESCU, présentée par M. Henri Villat.

Le premier problème fondamental de la théorie de l'élasticité (conditions aux limites en tensions) pour le coin plan élastique est réduit à la résolution de deux équations intégrales de Fredholm de seconde espèce. Application au cas du quart de plan élastique.

Nous présenterons — dans ce qui va suivre — quelques résultats concernant le quart de plan élastique. Ces résultats peuvent être aisément adaptés pour un coin plan élastique d'angle quelconque, en utilisant les considérations que nous avons faites sur le problème plan de la théorie de l'élasticité en coordonnées obliques ([1]).

Si le quart de plan élastique $x \geqq 0$, $y \geqq 0$ est actionné par une charge périodique sur l'un de ses côtés à distance finie (par exemple $y = 0$), le problème peut être ramené — à l'aide du principe de la superposition des effets — à l'étude du demi-plan élastique $y \geqq 0$, actionné par la charge périodique sur toute la ligne de séparation $y = 0$, et à l'étude du quart de plan élastique, actionné par une charge locale sur le côté $x = 0$. C'est pourquoi nous considérerons seulement un cas de chargement local sur l'un des côtés du quart de plan élastique.

Soit le quart de plan élastique $x \geqq 0$, $y \geqq 0$, actionné par une charge normale de la forme

$$p(x) = \int_0^{\infty} b(\alpha) \cos \alpha x \, d\alpha \tag{1}$$

sur le côté $y = 0$. Les conditions aux limites ont la forme

$$\begin{cases} x = 0: & \sigma_x = 0, & \tau_{xy} = 0, \\ y = 0: & \sigma_y = p(x), & \tau_{yx} = 0, \end{cases} \tag{2}$$

où σ_x, σ_y sont les tensions normales et $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ sont les tensions tangentielles. De plus, l'état de tension doit s'annuler pour $x \to \infty$ et pour $y \to \infty$.

L'état de tension correspondant peut être représenté sous la forme

$$\begin{cases} \sigma_x = -\displaystyle\int_0^{\infty} A(\alpha)(1 - \alpha y) e^{-\alpha y} \cos \alpha x \, d\alpha - \int_0^{\infty} B(\beta)(1 + \beta x) e^{-\beta x} \cos \beta y \, d\beta, \\ \sigma_y = -\displaystyle\int_0^{\infty} A(\alpha)(1 + \alpha y) e^{-\alpha y} \cos \alpha x \, d\alpha - \int_0^{\infty} B(\beta)(1 - \beta x) e^{-\beta x} \cos \beta y \, d\beta, \\ \tau_{xy} = -y \displaystyle\int_0^{\infty} \alpha A(\alpha) e^{-\alpha y} \sin \alpha x \, d\alpha - x \int_0^{\infty} \beta B(\beta) e^{-\beta x} \sin \beta y \, d\beta, \end{cases} \tag{3}$$

où les fonctions A (α) et B (β) sont données par le système d'équations

intégrales

$$(4)\quad \begin{cases} A(\alpha) + \dfrac{4}{\pi}\displaystyle\int_0^{\infty} \dfrac{\alpha^2\beta B(\beta)}{(\alpha^2+\beta^2)^2}\,d\beta = -b(\alpha), \\ B(\beta) + \dfrac{4}{\pi}\displaystyle\int_0^{\infty} \dfrac{\alpha\beta^2 A(\alpha)}{(\alpha^2+\beta^2)^2}\,d\alpha = 0. \end{cases}$$

L'état de déformation correspondant est donné par

$$(5)\quad \begin{cases} E[u-(-\omega_0 y+u_0)] = -\displaystyle\int_0^{\infty} \frac{1}{\alpha} A(\alpha)[1-\mu-(1+\mu)\alpha y]\,e^{-\alpha y}\sin\alpha x\,d\alpha \\ \qquad\qquad + \displaystyle\int_0^{\infty} \frac{1}{\beta} B(\beta)[2+(1+\mu)\beta x]\,e^{-\beta x}\cos\beta y\,d\beta, \\ E[v-(\omega_0 x+v_0)] = \displaystyle\int_0^{\infty} \frac{1}{\alpha} A(\alpha)[2+(1+\mu)\alpha y]\,e^{-\alpha y}\cos\alpha x\,d\alpha \\ \qquad\qquad - \displaystyle\int_0^{\infty} \frac{1}{\beta} B(\beta)[1-\mu-(1+\mu)\beta x]\,e^{-\beta x}\sin\beta y\,d\beta, \end{cases}$$

où E est le module d'élasticité longitudinale et μ le coefficient de contraction transversale de Poisson. Les déplacements u_0, v_0 et la rotation ω_0 d'ensemble rigide peuvent être précisés par la condition que le point O reste fixe et par la condition que le quart de plan élastique ne tourne pas autour de ce point

$$(6)\qquad x=0,\quad y=0:\quad u=0,\qquad v=0,\qquad \frac{\partial u}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial x}=0.$$

On obtient ainsi :

$$(7)\quad \begin{cases} u_0 = -\dfrac{2}{E}\displaystyle\int_0^{\infty} \frac{1}{\beta} B(\beta)\,d\beta, \\ v_0 = -\dfrac{2}{E}\displaystyle\int_0^{\infty} \frac{1}{\alpha} A(\alpha)\,d\alpha, \\ \omega_0 = 0, \end{cases}$$

le problème étant complètement résolu.

L'état de chargement considéré peut être décomposé en deux états de chargement : l'un symétrique par rapport à la bissectrice $x = y$ et l'autre antisymétrique par rapport à la même droite. On introduit ainsi le chargement

$$(1')\qquad p'(y) = \int_0^{\infty} b(\beta)\cos\beta y\,d\beta$$

sur le côté $x = 0$.

Dans ces deux cas de chargement l'état de tension et l'état de déformation sont donnés par les formules (3) et (5) où l'on a

$$(8)\qquad A(\gamma) = B(\gamma)$$

pour le cas symétrique et

$$(8')\qquad A(\gamma) + B(\gamma) = 0$$

pour le cas antisymétrique. Ces fonctions doivent vérifier les équations intégrales de Fredholm de seconde espèce

$$A(\alpha) \pm \frac{4}{\pi}\int_0^\infty \frac{\alpha^2\beta A(\beta)}{(\alpha^2+\beta^2)^2}\,d\beta = -\frac{1}{2}b(\alpha), \tag{9}$$

chacune à une seule fonction inconnue, le signe positif correspondant au cas symétrique, l'autre signe au cas antisymétrique. Les équations homogènes correspondantes admettent seulement la solution banale; le problème a ainsi une solution unique.

Dans le cas d'une charge tangentielle, la solution du problème se réduit à l'étude des mêmes équations intégrales (4) ou (9).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) P. P. TEODORESCU, *St. si cerc. de mec. apl.*, 9, n° 2, 1958, p. 391; *An. Univ. « C. I. Parhon », s. St. nat.*, 20, 1958, p. 9; *Rev. Méc. Appl.*, 4, n° 3, 1959, p. 497.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur la réalisation dans une veine de soufflerie transsonique des conditions du milieu illimité.* Note (*) de MM. André Martinot-Lagarde, Gérard Gontier et Nguyen Van Quy, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans une veine transsonique, à fentes longitudinales et perméabilité réglable localement, nous avons cherché un procédé pour réaliser les conditions du milieu illimité autour d'une maquette de profil quelconque. A partir d'un jeu unique de maquettes étalons, nous montrons qu'on peut réaliser approximativement ces conditions. Les essais ont été effectués avec nombre de Mach au loin égal à l'unité.

1. Nous cherchons un procédé expérimental permettant de réaliser, autour d'une maquette d'aile, les conditions du milieu illimité correspondant, au loin en amont, à une vitesse donnée voisine de la célérité critique du son. Nous avons équipé la soufflerie sonique de Lille [1] d'une veine transsonique à fentes longitudinales [2], [3], [4], avec perméabilité *réglable localement*. Les deux parois, inférieure et supérieure, distantes de $h = 200$ mm, sont constituées chacune par une grille rigide, d'inclinaison réglable, et une contre-grille déformable; leurs barres sont à section trapézoïdale. Le débit à travers les grilles (débit secondaire) est produit par l'aspiration due à des volets doubles, réglables, placés en aval de la veine d'expériences. Un col sonique aval ou amont permet de stabiliser le phénomène.

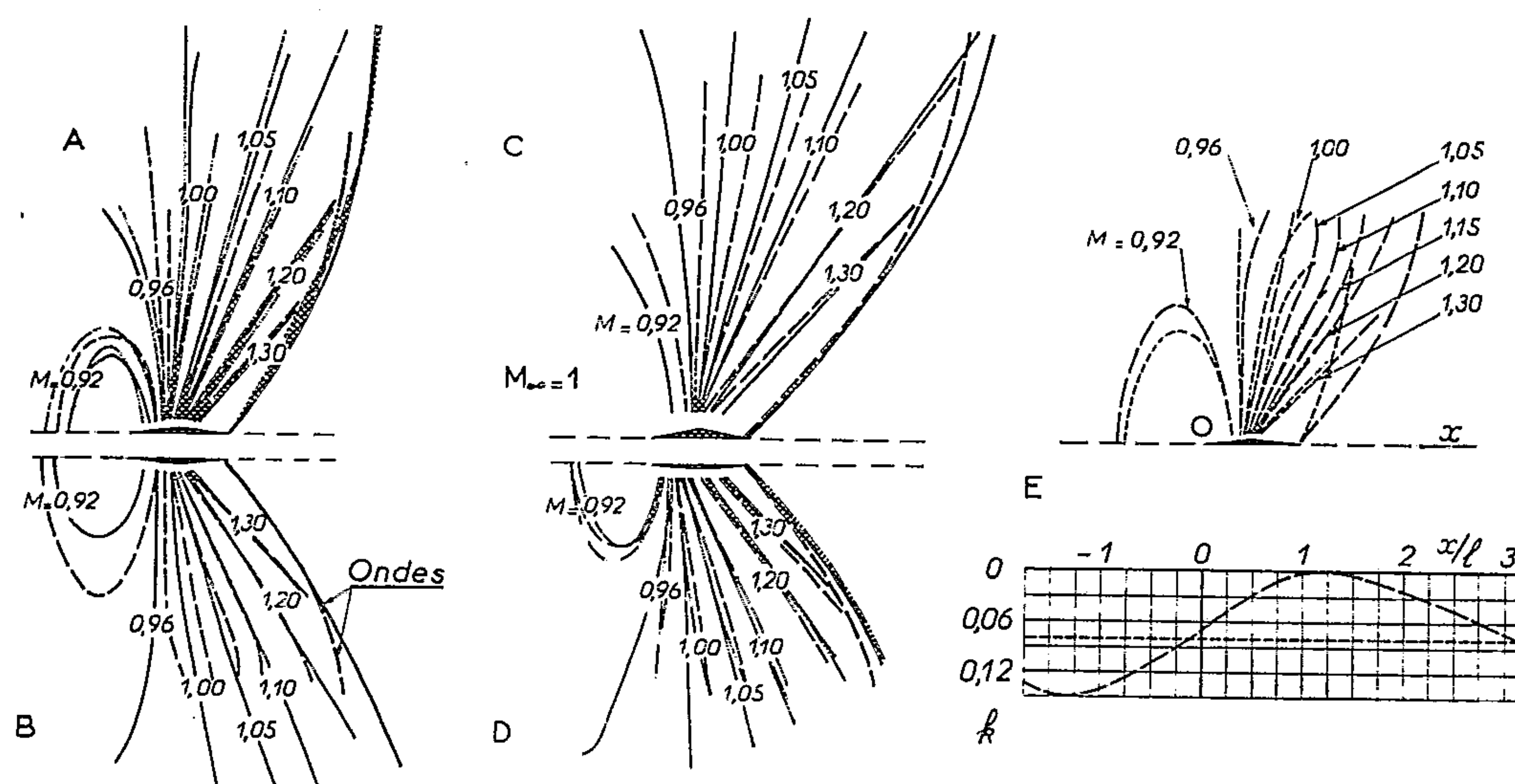
2. L'écoulement étant supposé uniforme au loin en amont, nous admettons que, pour un profil et une incidence donnés, le champ des vitesses est déterminé d'une manière univoque quand on s'est fixé la répartition de la pression sur le périmètre d'un rectangle R encadrant la maquette et situé au voisinage de celle-ci : nous entendons ici par pression la *pression réduite*, c'est-à-dire le rapport de la pression locale à la pression génératrice.

On dispose d'abord dans la veine une petite maquette $\overline{P}$ et l'on règle la configuration (grilles, contre-grilles et volets) de manière à obtenir, loin en amont et loin en aval de la maquette, à 10 cordes environ, le nombre de Mach M_∞ qu'on s'est fixé. On détermine le champ des pressions. On admet que la maquette est suffisamment petite (épaisseur, $e = 0{,}005\,h$; corde, $l = 0{,}05\,h$) pour que ce champ soit celui du milieu illimité.

Pour une autre maquette P, semblable et plus grande, on règle la configuration de la veine de manière que la répartition de pression sur le périmètre du rectangle R soit la même que sur le périmètre du rectangle homologue $\overline{R}$ encadrant $\overline{P}$ (dimensions de R : $1{,}12\,h \times 0{,}67\,h$). On compare les champs observés autour de P et $\overline{P}$. Si l'accord est bon, nous dirons que l'essai fait sur P correspond au milieu illimité et à la valeur de M_∞ observée pour $\overline{P}$.

3. Le profil des maquettes P était un losange d'allongement $\lambda = 10$ ($e = 1$, 2, 3 et 4 mm). On réalisait $M_\infty = 1$. La transition se produisait librement, ou bien elle était déclenchée par des fibres de laine collées au nez des maquettes. La pression était mesurée sur une paroi de la veine. On situait l'onde de bord de fuite d'après le dépôt de poussières sur l'une des parois légèrement graissée. Il a été vérifié que l'onde ainsi visualisée satisfait à la relation de Prandtl.

Au droit du bord de fuite, l'expérience a montré que, plus l'épaisseur de la maquette est grande, plus la perméabilité des grilles doit être petite (*fig.* E). Pour chaque maquette P, le réglage peut conduire à différentes configurations; à chaque configuration correspond une certaine



A, B et E profil losangique, $\lambda = 10$; C, profil losangique, $\lambda = 5$;
D, profil lenticulaire, $\lambda = 10$.
A, C, D, transition libre; B, E, transition déclenchée.
.... $e = 1$ mm ·····—·····— $e = 3$ mm
———————— $e = 2$ mm — — — — — $e = 4$ mm

valeur de la pression p_α dans les chambres au-delà des grilles : p_α est un peu différent de la pression à l'infini p_∞; pour $e = 0{,}02\,h$, on a observé $p_\alpha - p_\infty = 0{,}02$.

Le nombre de Mach local M a été calculé à partir de la pression dans l'hypothèse d'un écoulement isentropique réversible. A la précision où il a été possible de réaliser les conditions demandées sur les périmètres R, nous avons obtenu des champs de vitesses qui coïncident (*fig.* A). L'accord est meilleur dans le domaine supersonique que dans le domaine subsonique. Les écarts, évalués en nombre de Mach, sont de 0,01 à 0,03. Que la transition soit déclenchée ou non, le champ des vitesses est sensiblement le même (*fig.* A et B).

4. Une configuration déterminée ayant été obtenue pour une des

maquettes P, donnera-t-elle les conditions du milieu illimité, avec le même M_∞, pour d'autres maquettes ? Dans l'affirmative, on aurait un procédé de réglage à partir d'un jeu unique de maquettes semblables P, qui serviraient d'étalons.

Notre première idée a été que, pour une maquette d'aile Q de même épaisseur que telle maquette P, les conditions cherchées seraient réalisées pour une même valeur de p_α, une même position des grilles et volets, et des positions voisines des contre-grilles. Pour chaque profil, nous avons cherché à justifier cette idée en comparant les champs de pression de plusieurs maquettes semblables Q.

5. Nos essais ont porté sur deux profils, l'un losangique d'allongement 5 (deux maquettes : $e = 2$ et 4 mm), l'autre lenticulaire d'allongement 10 (trois maquettes : $e = 2$, 3 et 4 mm).

Quand on remplace une maquette P par une maquette Q de même épaisseur, l'expérience montre que la pression p_α reste la même ou presque la même, et qu'il suffit de modifier très légèrement les contre-grilles pour retrouver la même valeur.

La précision avec laquelle les champs coïncident pour des maquettes semblables est sensiblement la même pour les maquettes P et pour les maquettes Q losangiques (*fig.* A et C); elle est nettement meilleure pour les maquettes lenticulaires (*fig.* D). Nous avons ainsi vérifié notre hypothèse en modifiant séparément deux données essentielles, l'allongement et la forme du profil. Le réglage effectué à partir d'un jeu unique de maquettes semblables nous paraît donc un procédé à retenir.

6. Les contre-grilles réglables sont-elles efficaces ? Nous avons fait, avec la maquette P d'épaisseur $e = 4$ mm, un essai où la perméabilité k des grilles restait uniforme : k a été pris égal à 0,08, moyenne de la répartition de perméabilité obtenue précédemment pour la même maquette. On a comparé les deux champs de pression, l'un à perméabilité variable, l'autre à perméabilité uniforme (*fig.* E) : les positions de l'onde de bord de fuite sont notablement différentes; par contre le champ des vitesses reste sensiblement le même jusqu'à une distance transversale 15 e environ de part et d'autre du profil.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) G. GONTIER, *La Recherche Aéronautique*, 10, 1949, p. 3; *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 403.

(2) H. J. ALLEN, *A. G. A. R. D. Memorandum*, Paris, 1954, p. 199.

(3) B. H. GŒTHERT, *A. G. A. R. D. Memorandum*, Paris, 1954, p. 247.

(4) M. SIRIEIX, *La Recherche Aéronautique*, 67, 1958, p. 3.

ASTRONOMIE. — *Dispositifs destinés à remplacer l'héliomètre pour la mesure des écarts angulaires de l'ordre d'une fraction de degré.* Note (*) de MM. **Jean Rösch** et **Marcel Hugon**, présentée par M. André Danjon.

Au cours de la Conférence Sélénographique réunie récemment à Bagnères-de-Bigorre et dont les procès-verbaux seront publiés sous peu, l'accent a été mis sur l'intérêt que présenterait un instrument destiné, comme l'héliomètre, à la mesure précise des écarts angulaires de quelques dizaines de minutes. En plus de la révision de la détermination des constantes de la libration lunaire, il permettrait la mesure des trois coordonnées (longitude, latitude et rayon) d'un certain nombre de points sur la Lune, mais il pourrait aussi être avantageusement utilisé, entre autres choses, pour une réobservation des orbites des principaux satellites planétaires.

Les inconvénients majeurs de l'héliomètre, outre qu'il exige le sacrifice d'un objectif, sont d'une part que sa précision dépend de la réalisation du petit déplacement relatif des deux demi-objectifs, qui est égal à la quantité à mesurer dans le plan focal, d'autre part que les pupilles de sortie des deux faisceaux sont distinctes. Cette dernière particularité entraîne qu'un défaut de mise au point provoque une *séparation* des pseudo-images suivant la direction de la droite joignant des points qu'on peut appeler « centres » des deux pupilles. Si cette direction est celle suivant laquelle on réalise la coïncidence, le défaut de mise au point produit une erreur sur la mesure de l'écart angulaire des deux points [comme dans le cas de l'astrolabe à prisme sous sa forme initiale ([1])]. Si elle lui est perpendiculaire, comme dans l'héliomètre où les demi-objectifs se déplacent suivant la direction de la coupe, c'est la mesure de l'angle de position qui est affectée.

Il y a donc intérêt à examiner les possibilités de dédoublement d'une image par des dispositifs adaptables à une lunette quelconque sans qu'elle cesse de pouvoir être utilisée à d'autres fins, reposant, tant pour leur étalonnage que pour les observations elles-mêmes, sur des mesures physiques ou mécaniques entachées d'erreurs relatives faibles, et fournissant des pupilles de sortie confondues. Tous ces dispositifs seront équivalents quant à la mesure des angles de position.

Nous laisserons de côté, sans vouloir les exclure, les dispositifs utilisant la biréfringence cristalline, dont l'emploi, grevé des servitudes de *matière*, présente plus de difficulté et s'impose sans doute moins ici que lorsqu'il s'agit de mesurer de très petits écarts angulaires.

On peut imaginer une séparation des faisceaux par réflexion partielle. La superposition des pupilles de sortie est alors possible, mais un tel montage, utilisable dans un photomètre ([2]), paraît peu indiqué pour des mesures angulaires précises, en raison de la multiplicité des éléments optiques à introduire.

Restent les déviateurs optiques, dont on connaît de nombreux types. On utilisera deux déviateurs identiques, chacun sur un faisceau traversant une moitié de l'objectif, et chacun donnant en sens inverse une déviation moitié de celle à obtenir au total. Les pupilles de sortie sont alors distinctes. Mais on peut les ramener en coïncidence au moyen d'un petit prisme biréfringent fixe dans le plan focal. Ce sera par exemple un prisme verre-spath-verre symétrique à faces terminales normales à l'axe, pour lequel le lieu des points de rencontre des rayons émergents provenant d'un incident parallèle à l'axe est un plan normal à l'axe, qu'on fera coïncider avec le plan focal, indépendamment du mouvement de mise au point de l'oculaire.

Dans tous les cas, il conviendra d'utiliser non pas des pupilles demi-circulaires, qui donnent aux figures de diffraction des aigrettes certainement nuisibles à la précision des pointés, mais des pupilles limitées par le bord de l'objectif entier et par des arcs de même rayon, formant deux fuseaux symétriques; ou encore simplement deux pupilles circulaires de rayon moitié de celui de l'objectif entier.

Nous examinerons les possibilités d'emploi, dans le présent problème, de trois types de déviateur :

1° *Lame à faces parallèles tournante, en lumière convergente.* — Une lame à faces parallèles d'épaisseur e placée avant le plan focal et dont la normale fait un petit angle i avec l'axe du faisceau incident déplace l'image d'une quantité $e(1 - 1/n)i$. Le faisceau émergent est astigmate, la distance entre les deux focales vaut $e(n^2 - 1)\,i^2/n^3$. Pour obtenir un déplacement de 8′ dans le plan focal d'un objectif de 343 cm de longueur focale, il faut une lame de crown de 100 mm d'épaisseur inclinée à 13°; le cercle de moindre diffusion entre les deux focales, pour un objectif de 12 cm de diamètre, mesure alors, angulairement, 2″,5, pour un pouvoir séparateur théorique de 1″. Ce dispositif, intéressant par sa simplicité, n'a donc un astigmatisme tolérable que moyennant des épaisseurs prohibitives, si on veut l'employer pour mesurer des séparations de l'ordre de grandeur indiqué.

2° *Diasporamètre, en lumière parallèle.* — Deux prismes d'indice n de petit angle A placés à la suite l'un de l'autre, leurs arêtes faisant un angle de 2θ, produisent une déviation égale à $2(n - 1)\,A \sin\theta$. On peut placer deux tels *diasporamètres* déviant en sens opposés devant un objectif de diamètre double du leur, avec l'avantage que l'étalonnage une fois fait, les mesures seront indépendantes de la longueur focale de l'objectif employé. La déviation se faisant en lumière parallèle, il n'y a pas d'aberrations géométriques. Le montage mécanique ne comporte que des pièces tournantes. Mais la lecture de l'angle θ doit se faire avec une précision qui implique une réalisation très soignée : au voisinage de $\theta = 60°$, donc pour une déviation égale à 86 % du maximum, et en supposant les deux diasporamètres parfaitement liés entre eux, la mesure d'un écart de 1000″ à 1″ près exigerait la lecture de θ à 5′ près.

3° *Prisme mobile suivant l'axe optique, en lumière convergente.* — Un prisme de petit angle donnant une déviation D, situé à une distance l en avant du plan focal, déplace l'image d'une quantité lD. Il importe de ramener le plan de l'image à être normal à l'axe optique par un prisme fixe, identique au premier et déviant en sens inverse. L'ensemble est équivalent à une lame d'air d'épaisseur réglable voisine de l à l'intérieur d'une lame de verre un peu plus épaisse, ces deux lames étant faiblement inclinées sur le faisceau. Les deux prismes seront, naturellement, achromatisés. On choisira D de telle sorte que, pour le domaine de mesures envisagé, et compte tenu des moyens mécaniques employés, la précision relative sur la mesure de l soit aussi bonne que possible.

En pratique, on utilisera deux couples de prismes couvrant chacun une moitié du faisceau. Si l'on veut alors avoir superposition, au moins sur la partie utile, des champs de pleine lumière des deux images, on laissera un intervalle masqué de 1 ou 2 cm entre les diaphragmes limitant les deux portions d'objectif utilisées, et l'on placera les prismes fixes à 1/10e ou 1/20e de la longueur focale en avant du plan focal; les champs de pleine lumière seront alors superposés dans une bande de 1 à 2 mm de large, qui est précisément celle dans laquelle se font les mesures.

Un prototype de ce montage a été essayé (avec la collaboration technique de M. F. Chauveau) sur objet terrestre éloigné, avec un objectif de 21 cm de diamètre et 310 cm de longueur focale; les prismes utilisés donnent une déviation de 2°; les prismes fixes sont à 15 cm en avant du plan focal, et la distance l est de 20 cm, pour la mesure d'un angle de 16′. L'erreur probable sur une série de pointés est très inférieure au pouvoir séparateur théorique, et la précision est limitée essentiellement par la turbulence atmosphérique.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) A. Danjon, *Bull. Astron.*, 18, 1955, p. 251.

(2) J. Rösch, *Revue d'Optique*, 37, 1958, p. 458.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Recherche d'équations aux différences finies pour des points situés sur une distribution superficielle de charges. Cas des systèmes de révolution.* Note (*) de M. **Jacques Gelard**, transmise par M. Léopold Escande.

Considérons une fonction ψ vérifiant dans chacune des deux régions $(+)$ et $(-)$ l'équation aux dérivées partielles

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{k}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right\}\psi(r, z)=0 \tag{1}$$

et sur la surface (S) les relations

$$\psi_{(+)}=\psi_{(-)},\qquad \frac{\partial\psi_{(+)}}{\partial n}-\frac{\partial\psi_{(-)}}{\partial n}=f\qquad \text{avec}\quad \frac{\partial}{\partial n}=(n\ \text{grad})=(n_z\, dz+n_r\, dr),$$

où f est une fonction donnée et continue en tout point de la surface. Pour des systèmes de révolution en électrostatique, le potentiel V créé par une distribution superficielle vérifie ces conditions avec $k=1$, $f=-(\sigma/\varepsilon_0)$ (¹). La fonction flux correspond à $k=-1$. Nous allons déterminer les équations aux différences finies pour des points situés sur des surfaces (S) particulièrement intéressantes :

1. *Surface* (S) *dont la méridienne est une droite perpendiculaire à l'axe de révolution.* — Dans chacune des deux régions $\psi_{(+)}$ et $\psi_{(-)}$ nous pouvons effectuer un développement en série de Taylor au voisinage de O jusqu'aux termes du quatrième ordre, soit

$$\left\{\begin{aligned}
\psi_{(+)}&=\psi(0)+r\psi_r^{(1)}+z\psi_{z(+)}^{(1)}+\frac{1}{2}\left[r^2\psi_{r^2}^{(2)}+2rz\psi_{rz(+)}^{(2)}+z^2\psi_{z^2}^{(2)}\right]\\
&+\frac{1}{6}\left[r^3\psi_{r^3}^{(3)}+3r^2z\psi_{r^2z(+)}^{(3)}+3rz^2\psi_{rz^2}^{(3)}+z^3\psi_{z^3(+)}^{(3)}\right]\\
&+\frac{1}{24}\left[r^4\psi_{r^4}^{(4)}+4r^3z\psi_{r^3z(+)}^{(4)}+6r^2z^2\psi_{r^2z^2}^{(4)}+4rz^3\psi_{rz^3(+)}^{(4)}+z^4\psi_{z^4}^{(4)}\right],\\
\psi_{(-)}&=\psi(0)+r\psi_r^{(1)}+z\psi_{z(-)}^{(1)}+\frac{1}{2}\left[r^2\psi_{r^2}^{(2)}+2rz\psi_{rz(-)}^{(2)}+z^2\psi_{z^2}^{(2)}\right]\\
&+\frac{1}{6}\left[r^3\psi_{r^3}^{(3)}+3r^2z\psi_{r^2z(-)}^{(3)}+3rz^2\psi_{rz^2}^{(3)}+z^3\psi_{z^3(-)}^{(3)}\right]\\
&+\frac{1}{24}\left[r^4\psi_{r^4}^{(4)}+4r^3z\psi_{r^3z(-)}^{(4)}+6r^2z^2\psi_{r^2z^2}^{(4)}+4rz^3\psi_{rz^3(-)}^{(4)}+z^4\psi_{z^4}^{(4)}\right].
\end{aligned}\right. \tag{2}$$

La condition $(\partial\psi_{(+)}/\partial n_{(-)}(\partial\psi_{(-)}/\partial n)=f(r)$ développée en série de Taylor par rapport à r au voisinage de O nous impose les relations

$$\left\{\begin{aligned}
&[\psi_{z(+)}^{(1)}-\psi_{z(-)}^{(1)}]=f,\\
&[\psi_{zr(+)}^{(2)}-\psi_{zr(-)}^{(2)}]=f_r^{(1)},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&[\psi_{r^{n-1}z(+)}^{(n)}-\psi_{r^{n-1}z(-)}^{(n)}]=f_r^{(n-1)},
\end{aligned}\right. \tag{3}$$

$f_r^{(n-1)}$ désignant la dérivée $(n - 1)^{\text{ième}}$ de la fonction f par rapport à r au point O. Dérivons (1) par rapport à z et rz, nous obtenons les relations :

$$(4) \qquad \psi^{(3)}_{z^3(+)} + \psi^{(3)}_{r^2z(+)} + kr^{-1}\psi^{(2)}_{rz(+)} = 0, \qquad \psi^{(3)}_{z^3(-)} + \psi^{(3)}_{r^2z(-)} + kr^{-1}\psi^{(2)}_{rz(-)} = 0,$$

$$(5) \qquad \begin{cases} \psi^{(4)}_{rz^3(+)} + \psi^{(4)}_{r^3z(+)} - kr^{-2}\psi^{(2)}_{rz(+)} + kr^{-1}\psi^{(3)}_{r^2z(+)} = 0, \\ \psi^{(4)}_{rz^3(-)} + \psi^{(4)}_{r^3z(-)} - kr^{-2}\psi^{(2)}_{rz(-)} + kr^{-1}\psi^{(3)}_{r^2z(-)} = 0, \end{cases}$$

d'où nous déduirons, en tenant compte de (3)

$$(6) \qquad ph^3[\psi^{(3)}_{z^3(+)} - \psi^{(3)}_{z^3(-)}] + ph^3 f_r^{(2)} + kh^2 f_r^{(1)} = 0,$$

$$(7) \qquad p^2h^4[\psi^{(4)}_{rz^3(+)} - \psi^{(4)}_{rz^3(-)}] + p^2h^4[\psi^{(4)}_{r^3z(+)} - \psi^{(4)}_{r^3z(-)}] - kh^2 f_r^{(1)} + kph^3 f_r^{(2)} = 0.$$

En écrivant (2) pour les huit points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 nous obtenons huit équations qui associées à (6) et (7) nous donnent

$$(8) \qquad 12\ [(2) + (4) - 2(0)] = 12h^2\psi^{(2)}_{r^2} + h^4\psi^{(4)}_{r^4},$$

$$(9) \qquad 3\ [(2) - (4)] = 6h\psi^{(1)}_{r} + h^3\psi^{(3)}_{r^3},$$

$$(10) \qquad 12p[(1) + (3) - 2(0)] = 12ph^2\psi^{(2)}_{z^2} + ph^4\psi^{(4)}_{z^4} + 12phf - 2ph^3 f_r^{(2)} - 2kh^2 f_r^{(1)},$$

$$(11) \qquad h^4\psi^{(4)}_{r^2z^2} = (5) + (6) + (7) + (8) + 4(0) - 2[(1) + (2) + (3) + (4)] - h^3 f_r^{(2)},$$

$$(12) \qquad 6p^2h^3\psi^{(3)}_{rz^2} = 3p^2[(5) + (6) - (7) - (8) - 2(2) + 2(4)] - (6p^2 + k)h^2 f_r^{(1)} + kph^3 f_r^{(2)}.$$

L'équation (1) et ses dérivées par rapport à r, r^2 et z^2 nous permettent d'écrire quatre nouvelles relations. On a donc neuf équations entre les huit inconnues que sont les dérivées partielles $\psi^{(1)}_{r}$, $\psi^{(2)}_{r^2}$, $\psi^{(3)}_{r^3}$, $\psi^{(4)}_{r^4}$, $\psi^{(2)}_{z^2}$, $\psi^{(4)}_{z^4}$, $\psi^{(4)}_{r^2z^2}$, $\psi^{(3)}_{rz^2}$. Nous obtenons alors, en éliminant les huit inconnues,

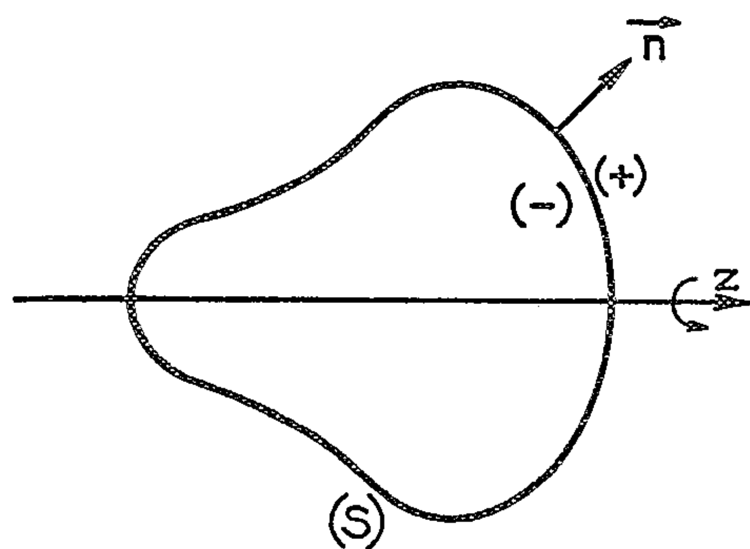


Fig. 1

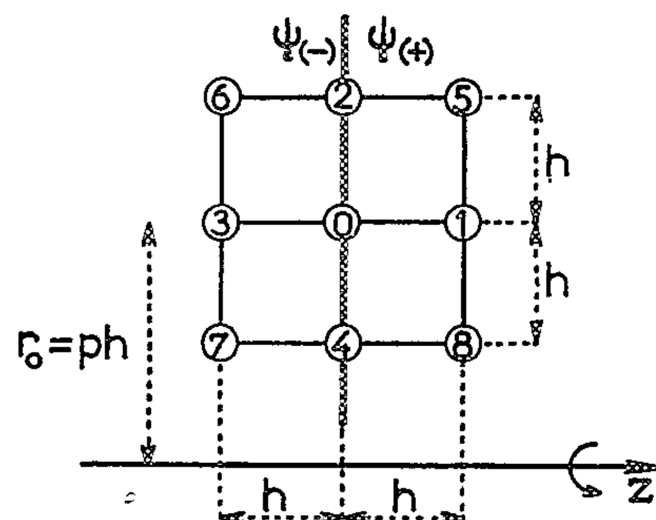


Fig. 2

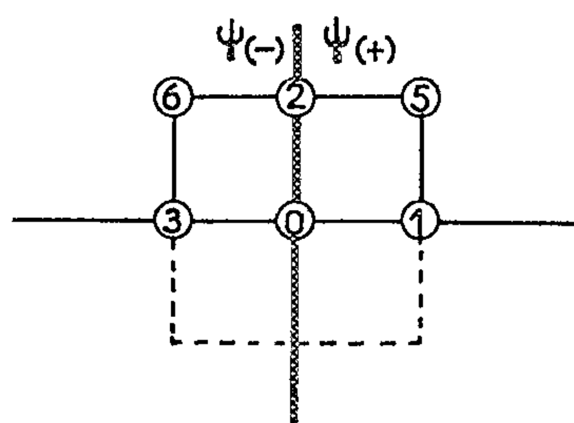


Fig. 3

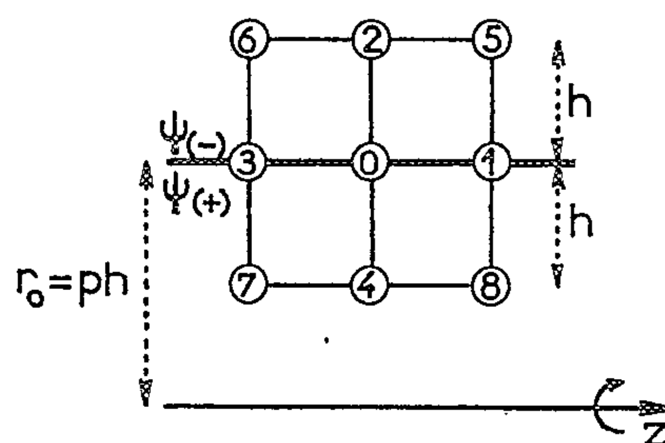


Fig. 4

l'expression cherchée

$$
\begin{aligned}
(13)\qquad & 120p(8p^2+k^2+2k)(0) \\
& = 12p(16p^2+k^2+6k)[(1)+(3)] \\
& + [48p^3+24kp^2+6k^2p+12kp+8k^2+4k+k^3][(5)+(6)] \\
& + [48p^3-24kp^2+6k^2p+12kp-8k^2-4k-k^3][(7)+(8)] \\
& + 2[96p^3+48kp^2+18k^2p+12kp+5k^3+10k^2+8k](2) \\
& + 2[96p^3-48kp^2+18k^2p+12kp-5k^3-10k^2-8k](4) \\
& - 24p(12p^2+k^2+4k)hf \\
& + \left[k(2k^2-8k-8)-\frac{k}{3p^2}(k^2+8k+4)\right]h^2 f_r^{(1)} \\
& + \left[2kp(3k+2)+\frac{k^2}{3p}(k^2+8k+4)\right]h^3 f_r^{(2)}.
\end{aligned}
$$

Cette expression n'est plus valable pour $p = 0$, c'est-à-dire pour un point situé sur l'axe. Il faut reprendre entièrement le calcul qui nous conduit alors à la relation

$$
\begin{aligned}
(14)\quad 2(5k^2+23k+30)(0) &= 2(k+1)(5k+12)(2)-(k^2+k-12)[(1)+(3)] \\
&\quad + (k+1)(k+6)[(5)+(6)] - 6(k+3)hf + \frac{k(k+1)}{2}h^3 f_r^{(2)}.
\end{aligned}
$$

2. *Surface* (S) *dont la méridienne est une droite parallèle à l'axe de révolution.* — Un calcul similaire au précédent nous donne

$$
\begin{aligned}
(15)\qquad & 120p(8p^2+k^2+2k)(0) \\
& = 12p(16p^2+k^2+6k)[(1)+(3)] \\
& [+48p^3+24kp^2+6k^2p+12kp+8k^2+4k+k^3][(5)+(6)] \\
& \qquad + [48p^3-24kp^2+6k^2p+12kp-8k^2-4k-k^3][(7)+(8)] \\
& + 2[96p^3+48kp^2+18k^2p+12kp+5k^3+10k^2+8k](2) \\
& + 2[96p^3-48kp^2+18k^2p+12kp-5k^3-10k^2-8k](4) \\
& - \left[288p^3+24k(k+4)p+\frac{4k^2(k+1)(k+4)}{p}+\frac{k^2(k+1)^2(k+2)^2}{2p^3}\right]hf \\
& + 2k(k-2)\left(p-\frac{k^2}{4p}\right)h^2 f_z^{(2)}.
\end{aligned}
$$

Lorsque $f = 0$, on retrouve les équations aux différences finies habituelles (²).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(¹) *Voir* E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

(²) E. DURAND, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2355.

MAGNÉTISME. — *Étude de l'aimantation dans un monocristal de ferro-silicium par résonance ferromagnétique.* Note (*) de M. **André Coumes**, présentée par M. Louis Néel.

Le rôle joué par la théorie des phases de domaines élémentaires de Néel ([1]) dans la résonance ferromagnétique ([2]) nous a conduit à la méthode exposée ici pour évaluer la position de l'aimantation dans une phase, à partir de mesures du champ de résonance ferromagnétique effectuées sur un échantillon monocristallin de ferrosilicium en forme de disque taillé dans l'un des plans de base du cube. La relation entre la fréquence de résonance ferromagnétique ω_0, le champ appliqué H_z, les coefficients de champ démagnétisant N_x, N_y, N_z et les coefficients du champ effectif d'anisotropie N_{ex}, N_{ey} a été donnée par Kittel ([3]) pour le cas qui nous intéresse ici :

$$(1)\qquad \omega_0^2 = \gamma^2[H_z + (N_x + N_{ex} - N_z)J_z][H_z + (N_y + N_{ey} - N_z)J_z].$$

Les calculs de cet auteur ont été ensuite confirmés par les expériences de Kip et Arnold ([4]) et de Strub ([5]). Sur la figure 1 on a porté le champ de résonance $H_z^{\text{rés}}$ appliqué suivant la direction Oz en fonction de l'angle θ que fait Oz avec l'un des axes de facile aimantation. La courbe en trait plein représente les variations de $(H_z^{\text{rés}})$ calculé; la courbe en pointillés est relative aux valeurs expérimentales ([5]). Malgré la bonne concordance entre les prévisions et les mesures, un écart important subsiste pour certaines orientations du champ appliqué. En effet, les valeurs calculées de $(H_z^{\text{rés}})$ obéissent à une loi de la forme

$$(2)\qquad H_z^{\text{rés}} = A - B\cos 4\theta \qquad \text{avec} \quad B \neq \frac{2K_1}{J_s}$$

mais ce calcul suppose que l'aimantation J est alignée avec le champ appliqué, ce qui n'est pas exact tant que le champ appliqué n'atteint pas une grande valeur. La comparaison de la courbe théorique et de la courbe expérimentale nous permet de préciser la position vraie de l'aimantation pour les valeurs de $H_z^{\text{rés}}$ dans les différentes directions du plan (001).

a. Faibles champs : deux phases de domaines élémentaires. — Lorsqu'on fait croître le champ appliqué suivant Oz, les aimantations des deux phases, initialement dirigées suivant les axes de facile aimantation, s'écartent de ceux-ci d'un angle α. Lorsqu'on atteint $(H_z^{\text{rés}})_0$ (point M), en réalité c'est une résonance suivant la direction α (point P) qu'on réalise. Les courbes de la figure 1 nous permettent donc d'évaluer la direction de l'aimantation vraie pour une phase de domaines. Bien entendu, les courbes précédentes prolongées jusqu'à $\theta = 90°$ nous permettraient de raisonner de la même façon sur l'autre phase. Le tableau I contient la comparaison

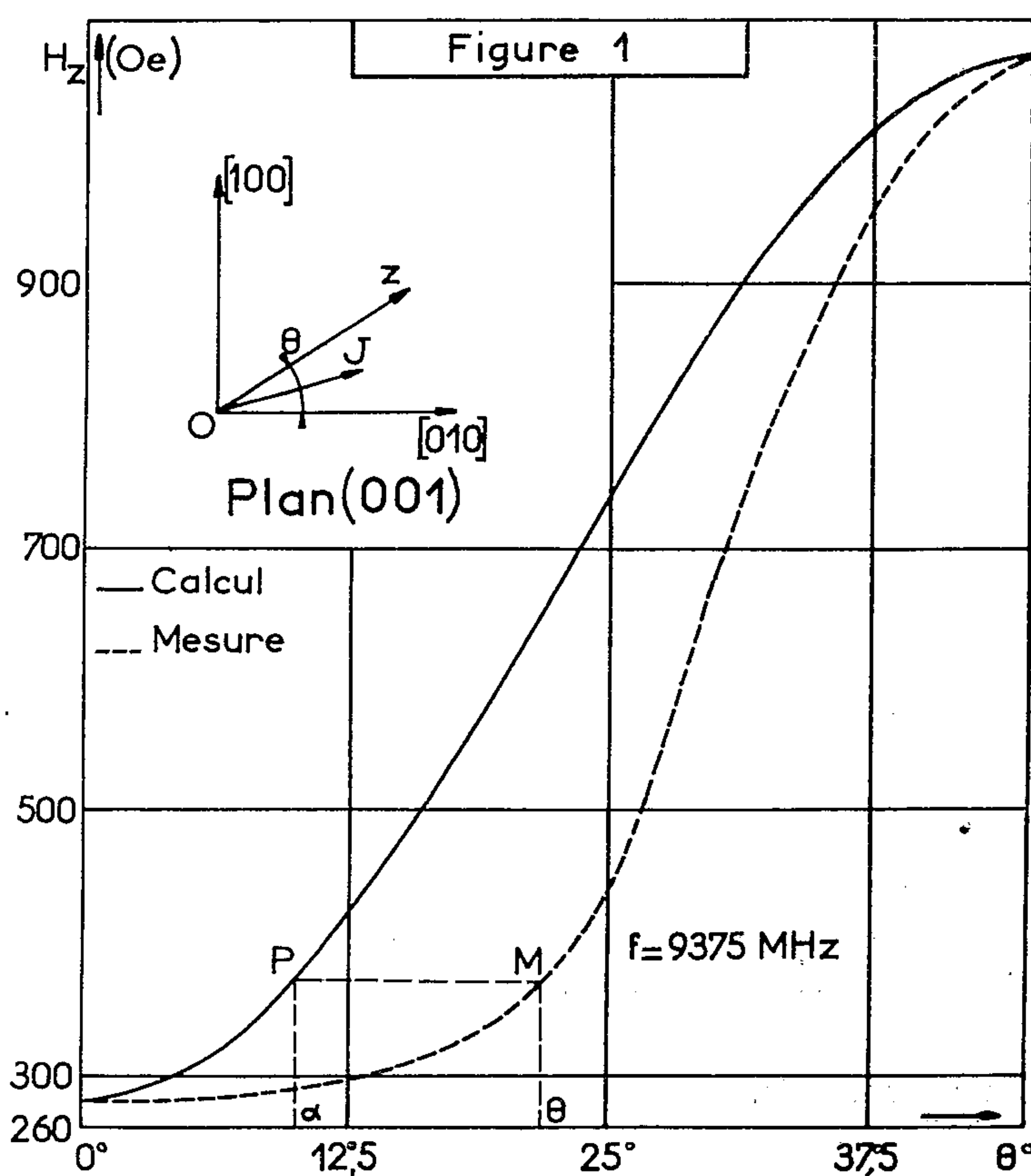
des résultats ainsi obtenus avec ceux que fournit le calcul de l'angle α suivant la méthode de Néel [1].

TABLEAU I.

θ.....	12°5.	16°15.	20°.	21°45.	22°5.	25°.	27°.
$(H_z^{rés})_\theta$..............	300	320	350	380	400	450	580
α lu sur les courbes...	5°	8°5	9°5	10°5	11°	15°	18°
α calculé............	7°	9°5	12°5	14°	15°	19°	20°5

L'écart maximal entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées se produit au voisinage de $\theta = 22^\circ 5$; c'est l'angle pour lequel une légère erreur sur θ se manifeste par une variation importante de $(H_z^{rés})$ calculé.

b. Champs forts : une phase de domaines élémentaires. — Lorsque le champ appliqué atteint une certaine valeur (de l'ordre de 600 Oe ici) il



n'existe plus de solution réelle pour α calculé en supposant deux phases; c'est qu'il n'y a plus qu'une seule phase de domaines. Les deux courbes de la figure 1 nous permettent encore de fixer la position vraie de l'aimantation, tandis que le calcul indiqué dans [1] nous donne les valeurs théoriques de α qui représente ici l'angle de l'aimantation de la phase unique avec l'axe [010]. De plus la composante normale de l'aimantation est voisine de $J_N = J_s \Delta\theta$, $\Delta\theta$ désignant l'écart angulaire entre le champ

appliqué et l'aimantation. Le champ de résonance observé diffère de la valeur théorique d'un quantité $H_z^{rés} = 4B (\sin 4\theta)\, \Delta\theta$ d'après l'équation (2). Cette quantité se lit sur la figure 1 et nous tirons

$$J_N = \frac{J_s^2}{8K_1 \sin 4\theta} \Delta H_z^{rés},$$

relation qui nous permet de calculer J_N pour chaque direction θ. On vérifie que le rapport $H_z^{rés}/\sin 4\theta$ tend vers zéro lorsque θ tend vers $n\pi/4$.

Le tableau II contient pour chaque couple de valeurs θ, $(H_z^{rés})_\theta$ les valeurs de α mesuré et de α calculé, les valeurs de la composante normale de l'aimantation J_N évaluée d'après la figure 1 ainsi que les valeurs de J_N calculées suivant la théorie classique (1), (6).

TABLEAU II.

θ.....	30°.	32°5.	35°.	37°5.	40°.
$(H_z^{rés})_\theta$ observé.........	680	780	880	960	1040
α lu sur les courbes.....	22°5	26°	30°	34°	37°
α calculé..............	21°	25°	29°	33°	36°5
J_N d'après les courbes...	230	182	162	115	104
J_N calculé.............	248	200	168	126	95

Dans les deux cas ci-dessus, la composante du champ appliqué suivant la direction α serait en toute rigueur $(H_z^{rés})_\theta \cos(\theta - \alpha)$ mais la correction résultant de cette remarque demeure inférieure aux erreurs expérimentales.

Nous voyons donc que des expériences de résonance ferromagnétique permettent de suivre la rotation de l'aimantation à partir des axes de facile aimantation. La direction de l'aimantation est obtenue à quelques degrés près et la composante normale de l'aimantation est mesurée à 12 % près environ. Or, pour certaines directions, les mesures du champ de résonance ferromagnétique peuvent atteindre une incertitude de l'ordre de 10 % qui semble constituer la principale cause des écarts constatés. Nous nous sommes borné ici à l'étude d'un réseau cubique, mais il semble que ce procédé d'étude puisse être spécialement utile pour l'étude de l'aimantation de composés à symétrie hexagonale.

(*) Séance du 16 mai 1960.
(1) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 241.
(2) A. COUMES, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 819.
(3) C. KITTEL, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 155.
(4) A. F. KIP et R. D. ARNOLD, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1556.
(5) A. STRUB, *J. Phys. Rad.*, 21, n° 3, 1960, p. 43 A.
(6) R. BECKER et W. DORING, *Ferromagnetismus*, p. 122.

(*École d'Ingénieurs Électroniciens, Grenoble.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Coefficient d'aberration de sphéricité des lentilles électroniques magnétiques dissymétriques.* Note (*) de

Mlle **Josette Barthère**, MM. **Jacques Dugas** et **Pierre Durandeau**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le calcul des coefficients d'aberration de sphéricité a été effectué pour une série de lentilles électroniques magnétiques *dissymétriques*, à partir d'une mesure précise de l'induction magnétique sur l'axe de ces lentilles. Présentation du résultat de ces calculs.

Le calcul du coefficient d'aberration de sphéricité C_s des lentilles magnétiques a déjà fait l'objet de divers travaux. Il semble cependant que si les résultats concernant les *lentilles symétriques* sont depuis assez longtemps connus [Glaser ([1]), Liebmann ([2]), Lenz ([3])], ceux qui se rapportent aux *lentilles dissymétriques* sont moins nombreux. D'autre part, dans ce dernier cas, ils ont été obtenus à partir d'une répartition *théorique* de l'induction sur l'axe [Dosse ([4])], répartition qui diffère de celle qui existe dans les lentilles réelles.

Récemment, Durandeau, Fagot, Laudet ([5]) ont décrit une méthode de mesure précise du champ sur l'axe d'une lentille magnétique et ont étudié systématiquement un certain nombre de lentilles dissymétriques. Durandeau, Fagot, Fert ([6]) ont calculé les coefficients C_s pour des lentilles dissymétriques minces. Nous avons étendu ce calcul au cas des lentilles épaisses.

Méthode de calcul. — Le calcul des coefficients C_s a été effectué par Mlle J. Barthère, à l'aide d'une machine électronique arithmétique, en utilisant l'expression classique ([1])

$$C_s = \frac{e}{96 m_0 V^*} \int_{z_0}^{z_1} \left\{ \frac{e}{2 m V^*} B^4 + 5 B'^2 - BB'' \right\} y^4 \, dz.$$

Résultats. — Durandeau et Fert ([8]) ont donné une représentation commode des propriétés paraxiales des lentilles électroniques magnétiques symétriques. P. Tardieu ([9]) et avec plus de précision J. Dugas ([7]) ont montré que cette représentation s'étendait aux lentilles dissymétriques. Nous adoptons ici cette représentation.

Nous rappelons, pour la compréhension de ce qui suit :

a. que l'excitation NI d'une lentille est rapportée à l'excitation NI_0 pour laquelle la distance focale asymptotique f_1 est minimale. En première approximation, $NI_0 = 13{,}5 \sqrt{V^*}$ (V^*, tension accélératrice, compte tenu de la correction de relativité);

b. que les longueurs, et en particulier le coefficient d'aberration C_s, sont rapportés à la longueur f_{1m} qui représente la distance focale asymptotique f_1 minimale de cette lentille. En première approximation, la lon-

gueur f_{1m} se calcule immédiatement à partir des données de construction de la lentille

$$f_{1m} = 0{,}5\sqrt{S^2 + 0{,}45\left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)^2}.$$

Sur la figure 1 nous donnons la valeur de C_s/f_{1m} en fonction de NI/NI_0 pour une série de lentilles symétriques : ces valeurs sont en bon accord avec celles de Liebmann ([2]).

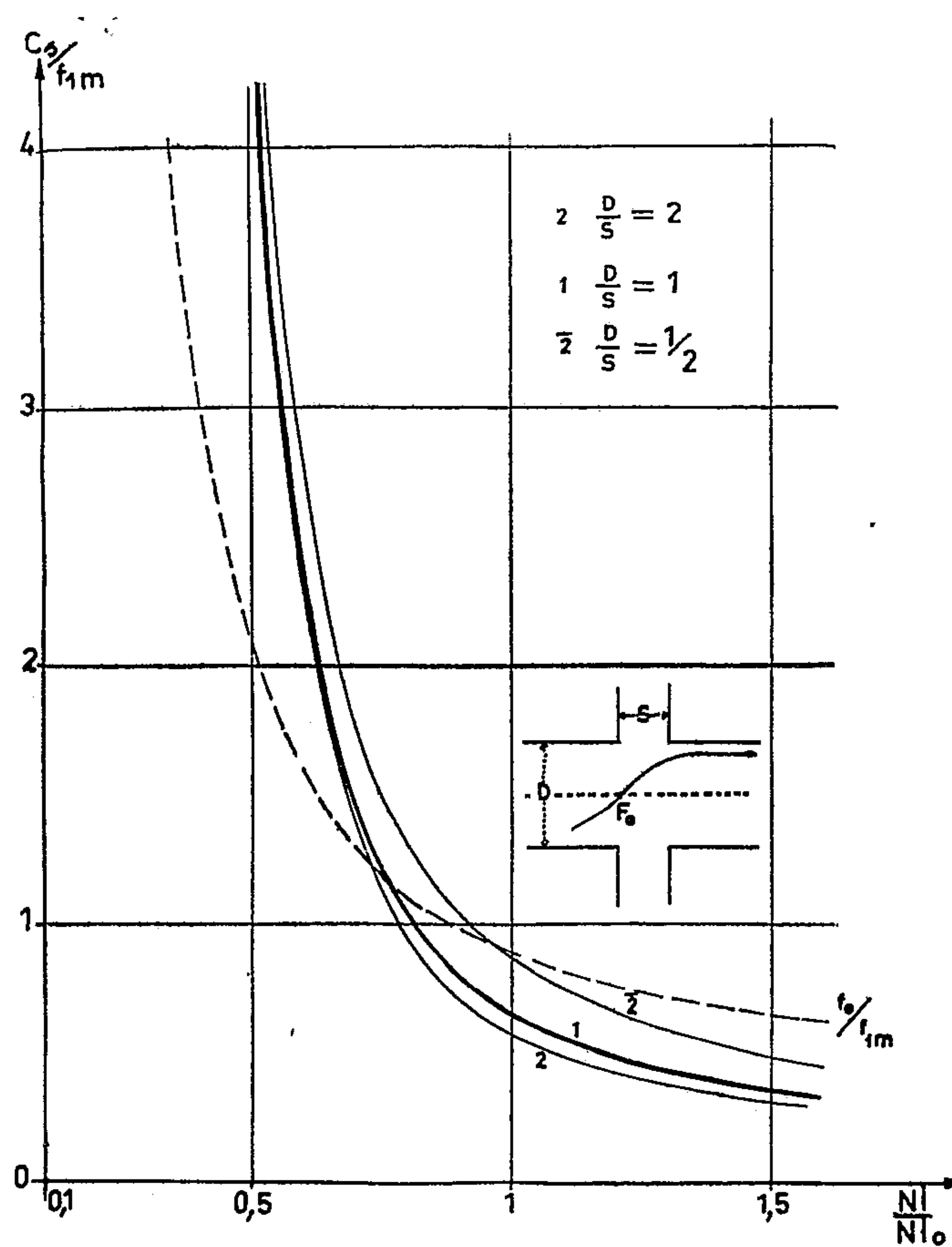


Fig. 1.

Sur la figure 2, les valeurs de C_s/f_{1m} sont données pour une série de lentilles dissymétriques correspondant toutes à $(D_1 + D_2)/2S = 1$. Cette lentille étant utilisée comme objectif de microscope électronique, D_1 est le diamètre du trou percé dans les pièces polaires du côté objet. D_2 est le même diamètre du côté image.

On note, en particulier que, pour une valeur donnée de l'entrefer S, du rapport $(D_1 + D_2)/2S$ et de l'excitation NI/NI_0 (ce qui fixe sensiblement f_0) le fait d'augmenter D_1/D_2 pour obtenir plus de place dans la zone de l'objet se traduit par une augmentation du coefficient d'aberration.

A titre de comparaison, nous avons représenté sur les figures 1 et 2 les valeurs f_0/f_{1m} de la distance focale de l'objectif *symétrique* (trait discontinu).

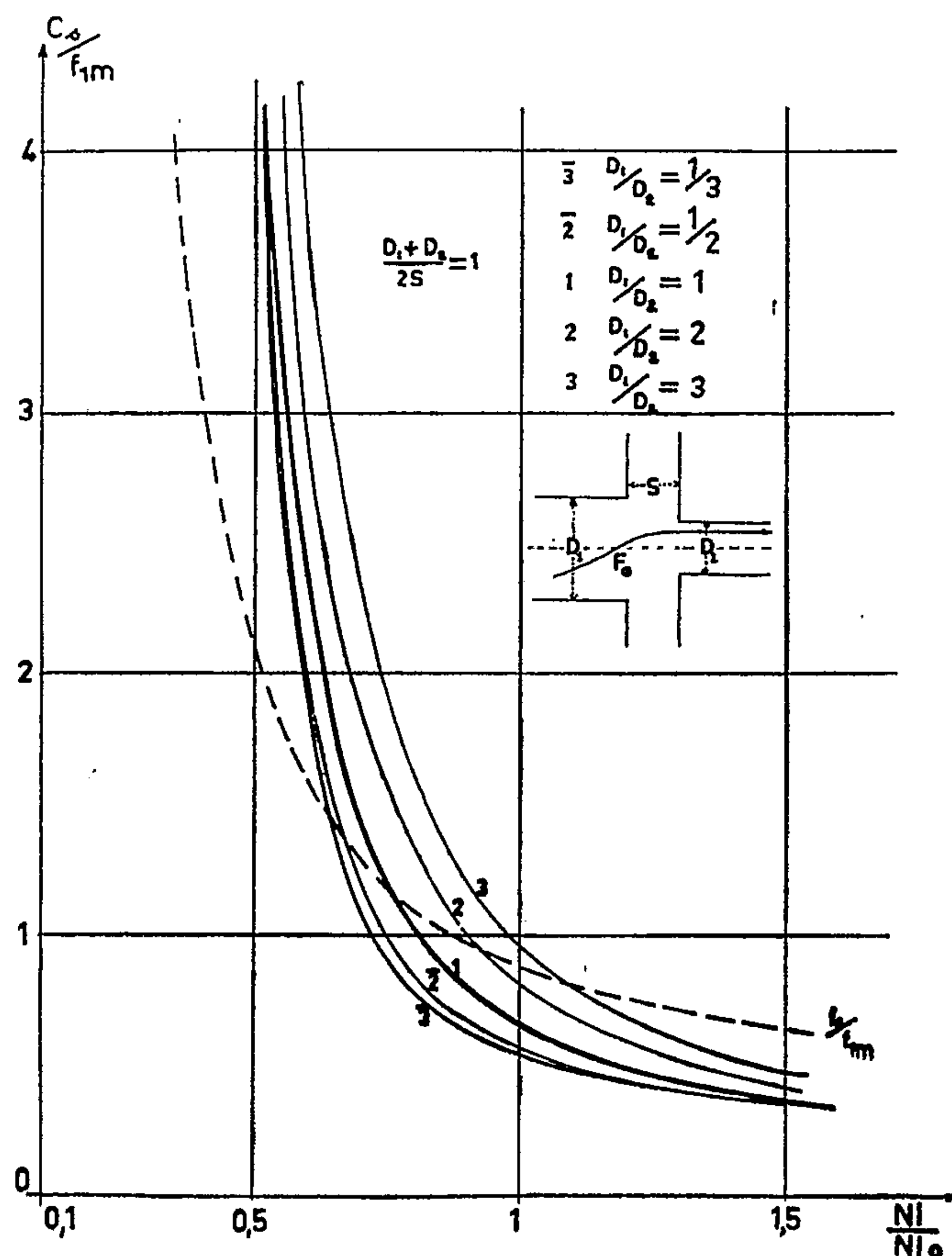


Fig. 2.

La méthode utilisée pour obtenir le coefficient d'aberration, et une présentation détaillée des résultats, feront l'objet de publications prochaines.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) W. GLASER, *Handbuch der Physik*, B, 33, *Korpuscularoptik*, Springer Verlag, Berlin, 1956.

(2) G. LIEBMANN et E. M. GRAD, *Proc. Phys. Soc.*, B, 64, 1951, p. 956 et 972.

(3) F. LENZ, *Z. angew. Phys.*, 2, 1950, p. 448.

(4) J. DOSSE, *Z. Physik*, 117, 1941, p. 316.

(5) P. DURANDEAU, B. FAGOT, Mlle BARTHÈRE et M. LAUDET, *J. Phys. Rad.*, 20, no 7, juillet 1959, p. 80 A.

(6) P. DURANDEAU, B. FAGOT et CH. FERT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 949.

(7) J. DUGAS, *Thèse de 3e cycle*, Toulouse, 1960.

(8) P. DURANDEAU et CH. FERT, *Revue d'Optique*, 36, no 5, 1957, p. 205.

(9) P. TARDIEU, *Thèse de 3e cycle*, Toulouse, 1958.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Analyseur d'ondes de tensions électriques*. Note (*) de MM. **Roger Dehors** et **Guy Séguier**, transmise par M. Louis Néel.

La source S périodique à analyser est placée en série avec un milliampèremètre magnétoélectrique dans une diagonale d'un pont à quatre redresseurs. L'autre diagonale est parcourue par des impulsions très brèves de courant, de même période, unidirectionnelles qui rendent le pont momentanément perméable au courant de S. La valeur instantanée de la tension est déduite de la mesure; le balayage de la période se fait par déphasage des impulsions.

Principe de l'analyseur proposé. — Dans une précédente Note [1] nous avons rappelé les propriétés du pont symétrique à quatre redresseurs considéré comme organe de commutation.

Le même pont (*fig.* 1) composé des diodes D_1, D_2, D_3, D_4 supposées parfaites (résistance nulle ou infiniment grande), est alimenté par un géné-

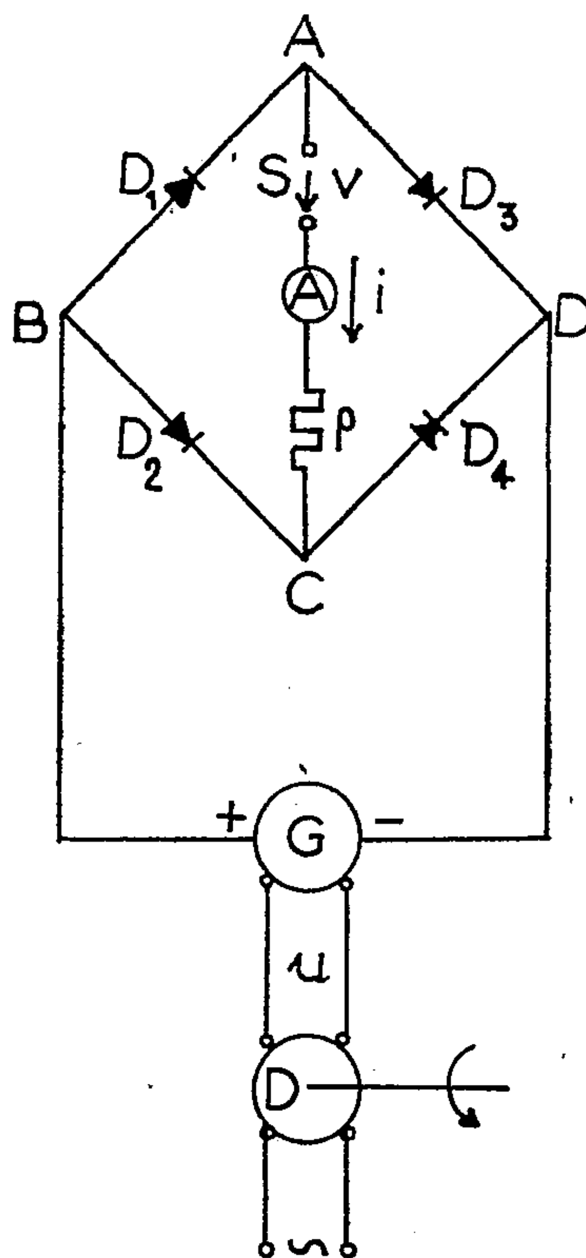


Fig. 1.

rateur G d'impulsions de courant, unidirectionnelles, de durée constante θ très faible par rapport à leur période T; le pont est ainsi rendu conducteur dans cet intervalle de temps.

La source S, dont la tension v de même période T est à analyser, est placée dans la diagonale AC, en série avec un milliampèremètre magnéto-électrique A. Son débit i est possible sur la double dérivation D_2D_1 et D_4D_3, dans l'intervalle θ, à condition que la valeur absolue de i reste inférieure à l'amplitude des impulsions. La déviation de l'appareil est

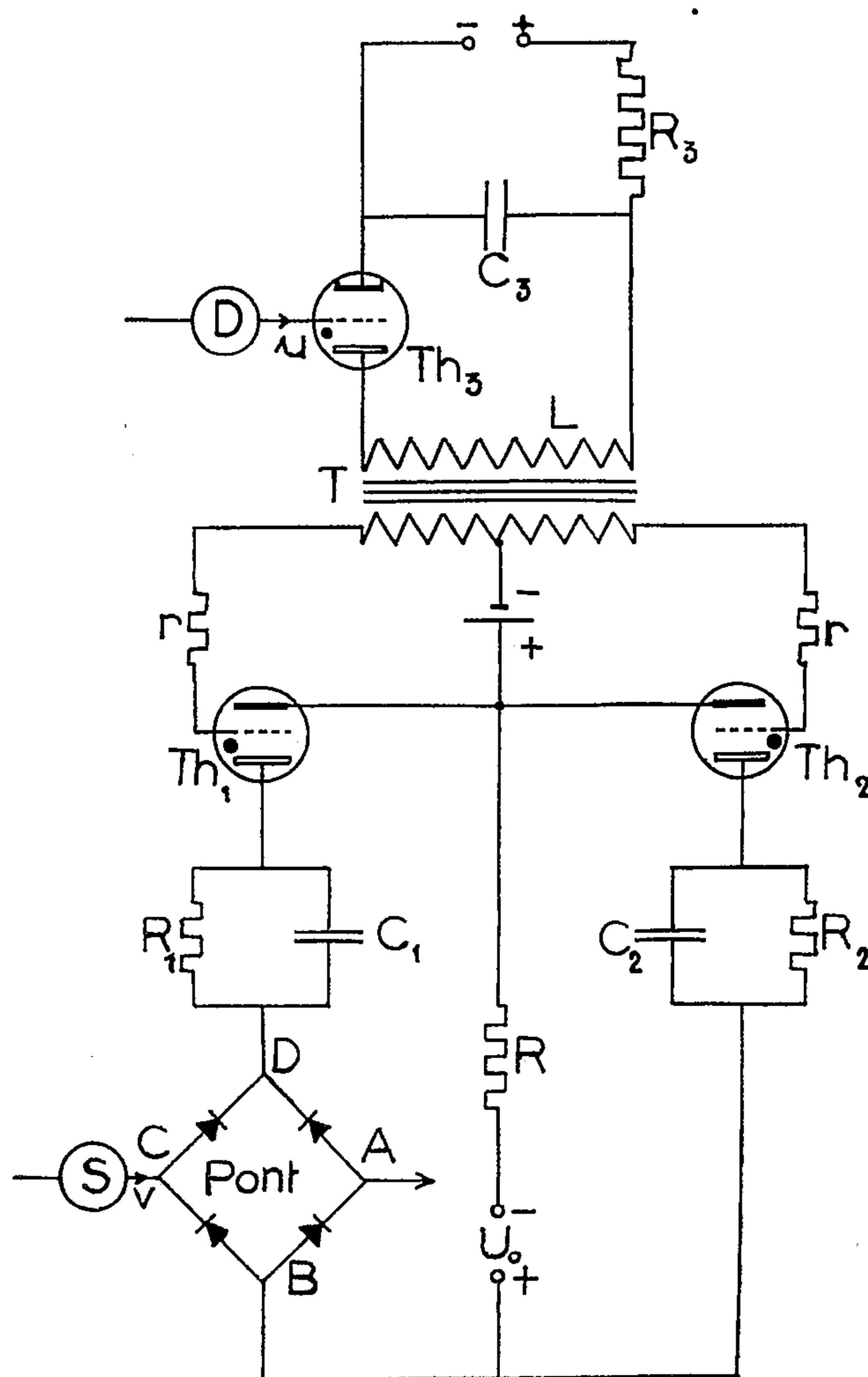


Fig. 2.

pratiquement proportionnelle à la valeur moyenne de v dans cet intervalle, c'est-à-dire à sa valeur instantanée si θ/T est assez faible.

Un déphaseur étalonné D, placé en amont de G, permet de déplacer continûment l'intervalle de conduction de o à T, ce qui rend possible l'analyse point par point de la forme d'onde.

Génération des impulsions. — Le générateur est constitué essentiellement par deux thyratrons Th_1, Th_2 aux cathodes équipotentielles, alimentés par une tension continue U_0 suivant le schéma de principe de la figure 2, le premier tube étant en série avec la diagonale BD du pont.

Les circuits C_1R_1 et C_2R_2 et la résistance R ont pour objet de faire fonctionner l'ensemble en bascule, l'amorçage de Th_1 provoquant l'extinction de Th_2 et inversement.

La bascule est commandée par un oscillateur à relaxation (thyratron Th_3) en synchronisme avec la source de tension u déphasable, et débitant sur le primaire L du transformateur de grilles T. On recueille au secondaire les impulsions positives nécessaires aux allumages de Th_1 et Th_2 séparés par le temps θ, celui-ci étant fonction de la pseudopériode $2\pi\sqrt{LC_3}$.

Réalisation. — L'un de nous (Séguier) a ainsi réalisé un analyseur d'ondes fonctionnant à 50 Hz pour des valeurs maximales de la tension v à analyser et du courant i égales respectivement à 120 V et 6 mA [2]. La durée relative θ/T de l'intervalle conducteur a été choisie égale à 1/100. Le déphasage de l'impulsion correspondante est lu directement sur le cadran du déphaseur.

En donnant à l'arbre de manœuvre du déphaseur une faible vitesse constante on peut, grâce à un potentiomètre enregistreur, obtenir un tracé automatique de la forme d'onde, le dispositif semblant alors se comporter comme un ralentisseur de phénomènes et rappelant l'Ondographe Hospitalier.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2341.

(2) Malgré la valeur très élevée de la résistance inverse des diodes, un courant parasite peut dans certains cas altérer la précision, et rendre une correction nécessaire. Un choix convenable de la valeur de ρ permet de réduire l'intensité de ce courant; mais sa nullité n'est obtenue que si les diodes sont absolument identiques, et si la tension v est formée d'alternances symétriques à T/2 près ou présentant une symétrie par rapport à leurs zéros.

Diodes utilisées : au silicium Thomson-Houston; n° 13 J 2; résistance inverse de l'ordre de 100 MΩ (fonction de la tension).

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Interactions indirectes de spins et croisement de fréquences dans l'acide hexafluophosphorique en champ faible.* Note (*) de MM. **Ange Erbeia** et **Georges Béné**, transmise par M. Louis Néel.

La résonance des noyaux de ^{19}F a été étudiée, à la fréquence de 8,4 kHz, dans une solution commerciale d'acide hexafluophosphorique (composition en poids : HPF_6, 65 %; FH, 6 %; H_2O, 21 %; mélange d'acides : HPO_2F_2, H_2PO_3F et PO_4H_3, 8 %). On observe une interaction indirecte de spins entre les noyaux ^{19}F et ^{31}P de la molécule HPF_6. Le spectre de

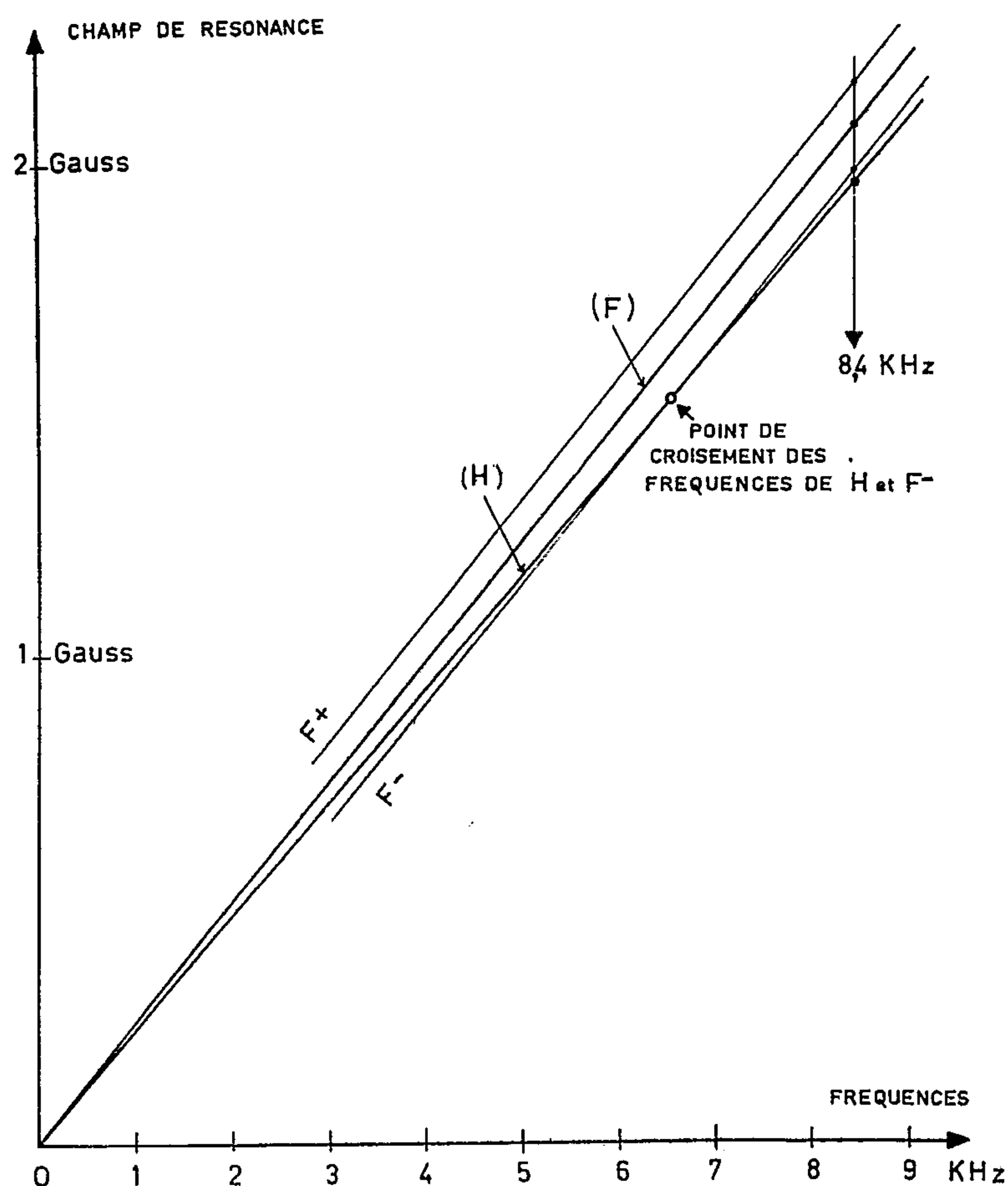


Fig. 1.

résonance nucléaire magnétique de cet échantillon en champ élevé, par exemple à 150 kHz ($\nu_{0F,P} \gg J_{F,P}$) est le suivant : le déplacement chimique est négligeable; J vaut 720 Hz, les protons résonnent à 35,2 gauss, le doublet de ^{19}F est situé à 36,910 gauss (F^-) et 37,090 gauss (F^+), l'heptuplet

de ^{31}P a son centre à 87 gauss, l'écart entre deux raies consécutives est de 420 mgauss.

A 8,4 kHz, les positions respectives des résonances de ^{1}H et du centre de gravité du doublet de ^{19}F sont séparées par un intervalle en champ, qui est approximativement 6 % du champ de résonance des protons.

Les champs de résonance des protons et des deux satellites du fluor sont donnés en fonction de la fréquence sur la figure 1.

Nous remarquons que pour la fréquence de 6,5 kHz la résonance du proton est exactement superposée à celle du satellite F^-.

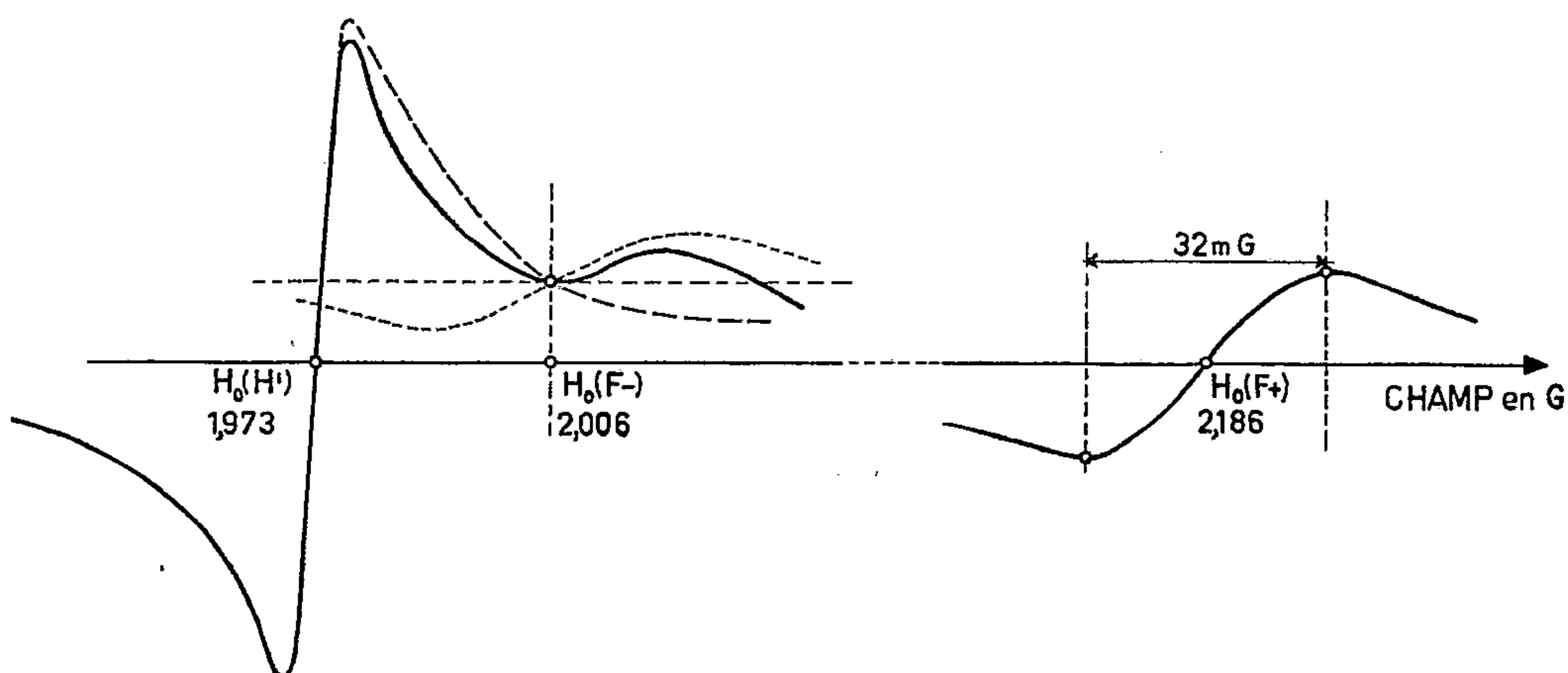


Fig. 2

A 8,4 kHz, l'écart entre F^- et H est de 32 mgauss et les largeurs de ces deux raies sont telles que les deux courbes de dispersion obtenues ont une partie commune; on se trouve déjà dans le cas d'un croisement partiel des fréquences de résonance de F^- et H [1].

L'enregistrement du spectre montre que le doublet de ^{19}F présente quelques particularités que nous énumérons ci-dessous (*fig* 2 : courbe en trait plein).

1° Les deux satellites présentent entre eux une assez forte dissymétrie d'amplitude : la hauteur de F^- est environ 40 % celle de F^+.

2° La largeur de raie de ces deux satellites est plus grande qu'en champ élevé

à 35 gauss : ΔH pour F^- et $F^+ \cong$ 5 mgauss;

à 2 gauss : ΔH pour F^- et $F^+ \cong$ 15 mgauss.

Interprétation. — 1° La dissymétrie d'amplitude des deux signaux du fluor s'interprète par deux mécanismes dont les effets s'ajoutent :

a. Opérant à fréquence constante, la polarisation des noyaux du satellite F^- est plus petite que celle correspondant au satellite F^+ ($J = 180$ mgauss pour $H_0 = 2$ gauss).

b. La grandeur de l'interaction indirecte J n'est plus négligeable devant l'écart des fréquences de Larmor $\Delta\nu_0$ des noyaux de ^{19}F et ^{31}P. Le rap-

port $J/\Delta\nu_0$ joue en première approximation le même rôle que le rapport J/δ en haute résolution ([2]).

Ces deux effets ne semblent toutefois pas suffisants pour expliquer quantitativement la dissymétrie observée. Le fait que la résonance de F^- est superposée à une aile de la résonance des noyaux de H contribue à accroître la dissymétrie.

2° L'accroissement de la largeur de raie des satellites de ^{19}F est soit une autre conséquence de l'interaction indirecte, soit un effet dû au croisement partiel des fréquences de F^- et H, ces derniers noyaux créant un mécanisme supplémentaire de relaxation pour les noyaux de fluor.

3° La dissymétrie des largeurs de raie comme le montre la figure 2 est simplement due à la superposition des courbes de résonance de F^- et H.

On a tracé sur la figure 2 : en trait plein les courbes expérimentales de résonance de F^+, F^- et H; en pointillé le signal théorique de F^- (amplitude $\simeq$ 50 % de celle de F^+); en tiret l'aile théorique de la résonance de H.

Ce travail est poursuivi actuellement par des mesures à des fréquences plus basses.

(*) Séance du 16 mai 1960.

([1]) M. GOLDMAN, *Comptes rendus*, 226, 1958, p. 1038.

([2]) W. A. ANDERSON, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 151.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,*
Institut de Physique expérimentale, Genève.)

RADIOACTIVITÉ. — *Contribution à l'étude de la dosimétrie des flux élevés de rayonnements ionisants.* Note de (*) MM. **Jacques Prévé** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs ont essayé différentes méthodes de dosimétrie des flux élevés de rayonnement γ ($1,2.10^6$ rad/h) et d'électrons accélérés (10^8 rad/h). Les méthodes les plus précises reposent sur le système cérique-céreux et sur le dégagement gazeux donné par le cyclohexane.

La dosimétrie des flux élevés de radiations est un problème à l'ordre du jour ([1]). Au Centre d'Études nucléaires de Grenoble, le problème s'est posé de sélectionner une méthode commode et précise, pour la dosimétrie des flux de sources puissantes, en l'espèce, une source de ^{60}Co de 15 000 C, et deux accélérateurs d'électrons en basse tension (500 kV) et haute intensité (1 MA).

Les systèmes utilisés pour le flux γ sont les suivants :

1° chambre d'ionisation Victoreen (Rœntgen-ratemeter Model 510) équipée d'une jauge haute énergie (n° 603), calibrée à $\pm$ 15 % dans la gamme 1500-50 000 r/mn;

2° dosimètre au sulfate ferreux standard ([2]). La dose reçue a été limitée à 50 000 rad; nous avons pris G = 15,6;

3° dosimètre au sulfate ferreux modifié par addition de cuivre ([3]) pour admettre des doses plus élevées (G = 0,66);

4° dosimètre au sulfate cérique, avec dosage spectrophotométrique; pour limiter la réduction photochimique, nous avons travaillé en solution 0,1 N d'après ([4]) (G = 2,4);

5° dosimètre au cyclohexane ([5]), ([6]) basé sur le dégagement gazeux du cyclohexane sous irradiation. Nous avons admis que le gaz était entièrement de l'hydrogène, et G = 5,25. La dose a été limitée à 5.10^6 rad environ. Il est essentiel que le carbure soit agité vigoureusement, pour assurer le dégagement des gaz dissous;

6° dosimètre à l'acide oxalique ([7]) en solution N/10, avec titration de l'acide restant au permanganate.

Ce dernier dosimètre n'a donné qu'une mauvaise reproductibilité, et les résultats ne sont pas linéaires en fonction de la dose administrée. Aussi, l'avons-nous rapidement écarté.

Les résultats obtenus par les autres méthodes sont consignés dans le tableau I (moyenne de cinq mesures).

On constate que les mesures à la chambre Victoreen demeurent dans la marge d'erreur admise par le fabricant. Le dosimètre au sulfate ferreux standard est difficile à employer, car il nécessite des expositions trop courtes. Les autres méthodes sont faciles à mettre en œuvre et donnent des valeurs très reproductibles ($\pm$ 3 %).

TABLEAU I.

Dosimétrie de la source de cobalt 60 *de* 15 000 C.

Dosimètre.	Dose totale administrée.	Intensité de dose (rad/h).	Écart à la valeur moyenne (%).
Victoreen	-	$1,06.10^6$	$-4,5$
SO_4Fe	5.10^4	1,17 »	$+5,4$
SO_4Fe, SO_4Cu	40.10^5	1,09 »	$-1,8$
Cyclohexane	10^6	1,09 »	$-1,8$
$(SO_4)_2Ce$	6.10^6	1,14 »	$+2,7$
Valeur moyenne		1,11 »	-

Le sulfate cérique donne des résultats identiques en solution N/10 ou N/100, à condition de ne pas dépasser une conversion de 70 %.

Pour la mesure des flux d'électrons accélérés, nous avons choisi la méthode aux sels cériques et celle au cyclohexane. Le sel cérique était placé dans une cellule d'irradiation en verre, disposée de manière à utiliser au maximum le flux électronique sous la fenêtre de l'accélérateur, la mise à la terre étant assurée par un fil de platine plongeant dans la solution. Le cyclohexane était placé dans une cellule en acier inoxydable, de géométrie identique, car la conductivité électrique extrêmement faible du liquide nécessite une électrode de mise à la terre de grande surface. L'une et l'autre de ces cellules étaient refroidies par un courant d'eau, pour maintenir la température vers 20-25° C.

Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau II, l'appareil étant réglé à 500 kV pour trois intensités de courant cible; on a joint le résultat du calcul de la puissance par mesures électriques, correction étant faite pour les pertes d'énergie dans les fenêtres et dans l'air.

TABLEAU II.

Dosimétrie des flux d'électrons accélérés (*tension* 500 kV).

Intensité du faisceau (μA).	Dosimétrie $(SO_4)_2Ce$ (W).	Dosimétrie cyclohexane (W).	Mesures électriques (W).
100	40,9	37,5	45
250	93,7	98,2	112,5
500	189	197,4	225

On constate que l'accord entre les dosimétries chimiques est assez satisfaisant. Quant à la différence avec les mesures électriques, elle est assez peu importante, de 12 à 16 % et s'explique aisément par le fait qu'une certaine fraction du flux électronique ne cède pas toute son énergie dans le liquide, mais sur les parois du récipient.

Le problème de la dosimétrie dans un réacteur nucléaire du type piscine

se posant également à nous, nous avons cherché à employer le procédé au cyclohexane. En un endroit situé à proximité immédiate du cœur, où la puissance dissipée est de 0,17 W/g d'après les méthodes physiques, nous n'avons pu trouver de la sorte que 0,11 à 0,12 W/g. On devrait admettre que le G radiochimique du cyclohexane est plus faible dans le flux complexe de la pile (dont l'énergie se répartit en 73 % pour les γ, 26 % pour les neutrons rapides, 1 % pour les neutrons thermiques), que pour les rayons γ du cobalt 60 et les électrons accélérés. Ceci est en opposition avec les résultats de Schuler et Allen (5) qui ont trouvé constant le G de radiolyse en hydrogène du cyclohexane, sous l'action de particules de transfert d'énergie linéaire aussi différent que celui des électrons de 2 MeV et des α ou des deutérons accélérés au cyclotron. Il est plus vraisemblable de supposer que les gaz de radiolyse du cyclohexane sont mal collectés dans notre dispositif de mesure, que nous nous préoccupons de perfectionner en installant une agitation énergique de l'hydrocarbure dans son récipient d'irradiation.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) HARMER, *Nucleonics*, 17, n° 10, 1959, p. 72.
(2) WEISS, ALLEN et SWARTZ, *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, 14, p. 179.
(3) HART et WALSH, *Radiation Research*, 1, 1954, p. 342.
(4) WHITTAKER, *Nature*, 180, 1957, p. 1302.
(5) SCHULER et ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 507.
(6) GVENTNER, HARDWICH et NEJAK, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 601.
(7) I. DRAGANIC, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 9.

(Département de Radiochimie de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par résonance magnétique nucléaire, de solutions organiques d'acide nitrique.* Note (*) de M. **Gérard Mavel**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons étudié la résonance magnétique du proton (R. M. N.) de l'acide nitrique dissous dans des solvants organiques dans lesquels l'ionisation est négligeable et avec lesquels il n'y a pas de réaction chimique. On observe donc seulement la désassociation de l'acide nitrique et, éventuellement, sa complexation dans : chloroforme, chlorure de méthylène, nitrométhane, acide acétique, dioxanne.

1. Les solutions acide nitrique + eau (ou corps minéraux : nitrates, acides, etc.) ont été assez largement étudiées, par des méthodes « classiques » [1] ou par R.M.N. [2]; les solutions dans des corps organiques (*lorsqu'il n'y a pas réaction*) l'ont été beaucoup moins. Dalmon [3] a fait la revue des travaux antérieurs à 1942. Dans de tels mélanges, l'acide nitrique, pratiquement pas ionisé, et dont on sait [4] qu'il est *associé à l'état pur*, voit son association détruite (CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2) et éventuellement remplacée par la complexation avec le solvant : éther, dioxanne, acide acétique. Pour ce dernier corps, seul, on note de très nombreux travaux dont certains passés en revue en 1952 [5].

L'auto-association de l'acide nitrique pur [4] a été étudiée également par les tensions superficielles [6] : le degré de polymérisation est de l'ordre de 2. La structure a été assimilée à celle de l'eau [7].

2. Notre travail de R.M.N. a été effectué à 25 MHz (Trüb-Taüber; échantillon sphérique tournant, bandes latérales; $25^{\circ} \pm 1$); l'acide nitrique à 100 % était préparé selon une méthode déjà décrite [3]; il était conservé (ainsi que tous les mélanges avant utilisation) dans la neige carbonique; les solvants étaient distillés spécialement, sauf le dioxanne (produit Eastman Grade neuf, utilisé tel quel). Seuls les échantillons contenant du dioxanne (dont la molarité a été limitée à 40 %, en acide nitrique) émettaient quelques vapeurs nitreuses, à la mise en contact des constituants, ils restaient ensuite limpides même après leur utilisation, comme tous les autres mélanges.

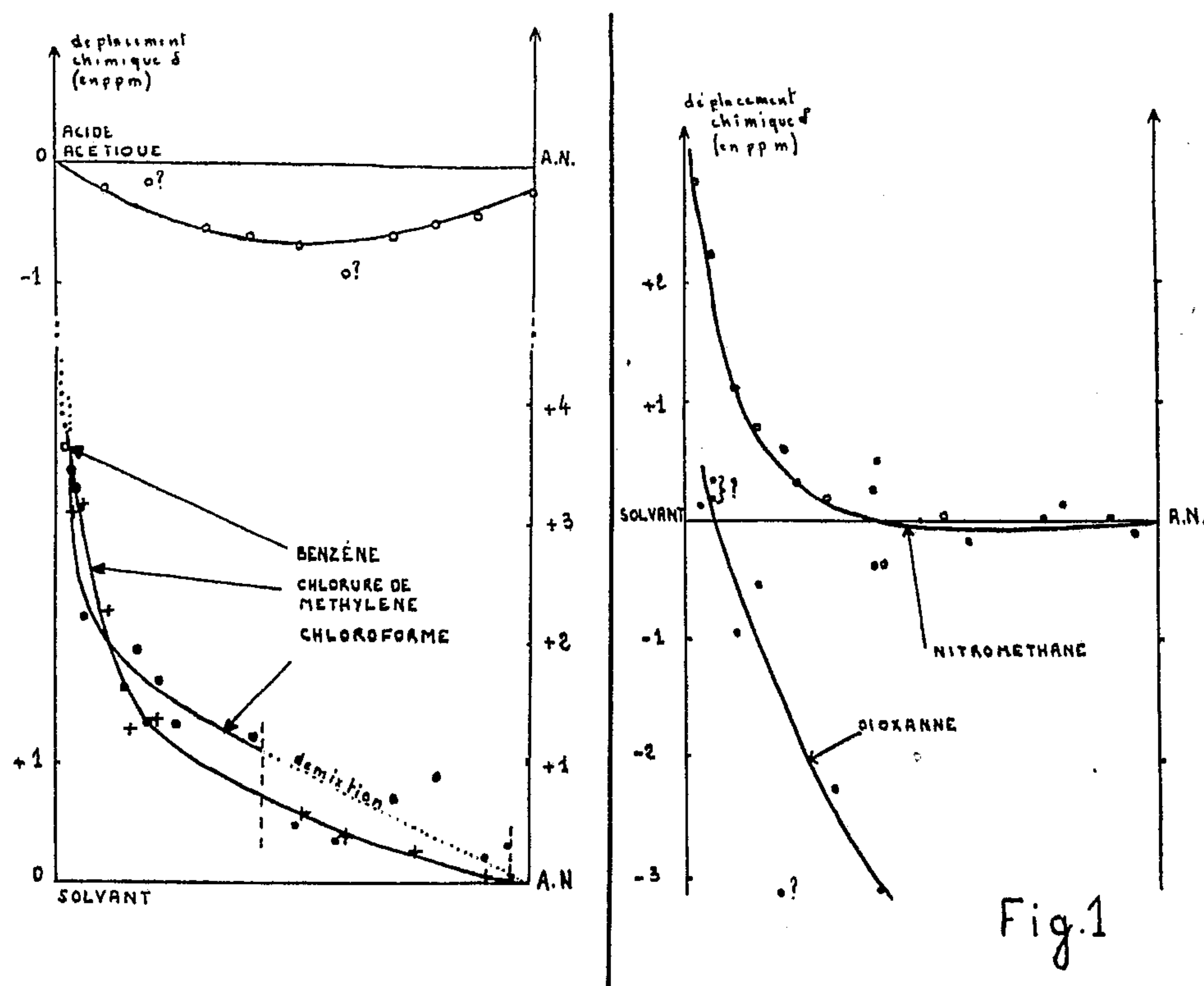
3. Les *déplacements chimiques* δ en 10^{-6} sont donnés en fonction de la fraction molaire d'acide nitrique (*fig.* 1). Des solutions d'acide nitrique saturées dans CCl_4 [solubilité : 2 % à 18° [3]] et le cyclohexane, n'ont pas permis d'observer la raie de l'acide nitrique qui apparaît, par contre, dans une solution benzénique à 2 % (*fig.* 1).

Nous avons mesuré, avec repère externe, la distance cyclohexane-acide nitrique, notre résultat concorde avec celui d'autres auteurs [2] *d*, soit : 262 ± 2 Hz à 25 MHz ($10{,}48 \pm 0{,}08 \cdot 10^{-6}$).

Dans certains cas; on constate une dispersion assez notable des résultats, bien supérieure aux erreurs de mesure. La présence de traces d'eau lors des manipulations peut en être cause. Par contre, pour les solutions dans le

chloroforme de fraction molaire 0,45-0,96 (en acide nitrique), il faut considérer la *non miscibilité* des deux corps qui, d'après certains auteurs, n'apparaît que très lentement [8]. Nous avons déjà noté que pour le dioxanne la légère réactivité des mélanges rend les concentrations assez imprécises.

On observe un léger déplacement du repère interne choisi, lorsqu'on tend vers l'acide nitrique pur, on a ainsi (le signe + notant un déplacement vers les champs élevés, et en 10^{-6}) : CH_3 (nitrométhane), — 1 ; CH_3 (acide



acétique), — 0,25; CH (chloroforme), + 0,25; CH_2 (chlorure de méthylène), + 0,16. Les courbes de la figure 1 ont été corrigées de ces déplacements. Le sens du déplacement pour le chloroforme et le chlorure de méthylène s'explique par l'autoassociation de ces corps : pour le chloroforme [9] + 0,20. On constate dans ces deux corps, la désassociation [10] de l'acide nitrique [les déplacements résiduels très faibles du CH ou du CH_2 peuvent être dus à un simple effet de solution, on a une complexation peu importante $H{-}O{-}N\begin{matrix}\nearrow O \leftarrow \\ \searrow O \leftarrow\end{matrix}$ cette dernière est d'ailleurs peu probable, elle devrait être moins nette pour le chloroforme, corps plus acide que le chlorure de méthylène [11]]. La *complexation*, dans le nitrométhane, est sensible; elle devient bien plus forte dans le dioxanne, conformément à des résultats antérieurs [3].

En admettant que les solutions diluées en acide nitrique contiennent seulement dimères et monomères, nous pouvons évaluer, dans $CHCl_3$ et CH_2Cl_2, la constante de désassociation K_2 ([10]), exprimée en fractions molaires :

$$K_2 = \frac{[A.\ N.]^2}{[(A.\ N.)_2]} \sim 0,1.$$

Pour l'acide acétique, il y a *triple échange* ([10]) : la courbe pourrait se décomposer en utilisant la désassociation de l'acide nitrique et de l'acide acétique; cette dernière n'étant pas connue pour le mode de désassociation rencontré ici ([12]), en première approximation, nous négligerons ces deux corrections, pour évaluer l'ordre de grandeur de la constante de complexation : $K_c \sim 1$; cette valeur se présente en accord semi-quantitatif avec celle ($K_c = 7$) qu'on tire de mesures de tension de vapeur des *solutions riches en acide nitrique* ([5]) *a*.

(*) Séance du 16 mai 1960.

([1]) Par exemple : J. Chedin, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 109.

([2]) *a*. H. S. Gutowsky et A. Saika, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1688;
b. Y. Masuda et T. Kanda, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 82;
c. G. C. Hood, O. Redlich et C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 2067;
d. J. A. Happe et A. G. Whittaker, *ibid.*, 30, 1959, p. 417.

([3]) R. Dalmon, *Mem. Serv. Chim. État*, 30, 1943, p. 141.

([4]) R. Dalmon et R. Freymann, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 472.

([5]) *a*. J. Chedin, S. Feneant et R. Vandoni, *Mém. Serv. Chim. État*, 34, 1948, p. 289;
b. S. Feneant-Eymard, *Mém. Serv. Chim. État*, 37, 1952, p. 297.

([6]) T. Taketa, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, 15, 1953, p. 151.

([7]) E. Bauer et M. Magat, *Mém. Serv. Chim. État*, 31, 1944, p. 171 et *Cah. Phys.*, n° 5, 1941, p. 1.

([8]) C. Paquot et R. Perron, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 529.

([9]) G. Korinek et W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1157.

([10]) G. Mavel, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 37.

([11]) J. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1949, p. 2438.

([12]) G. Mavel et M. Martin, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

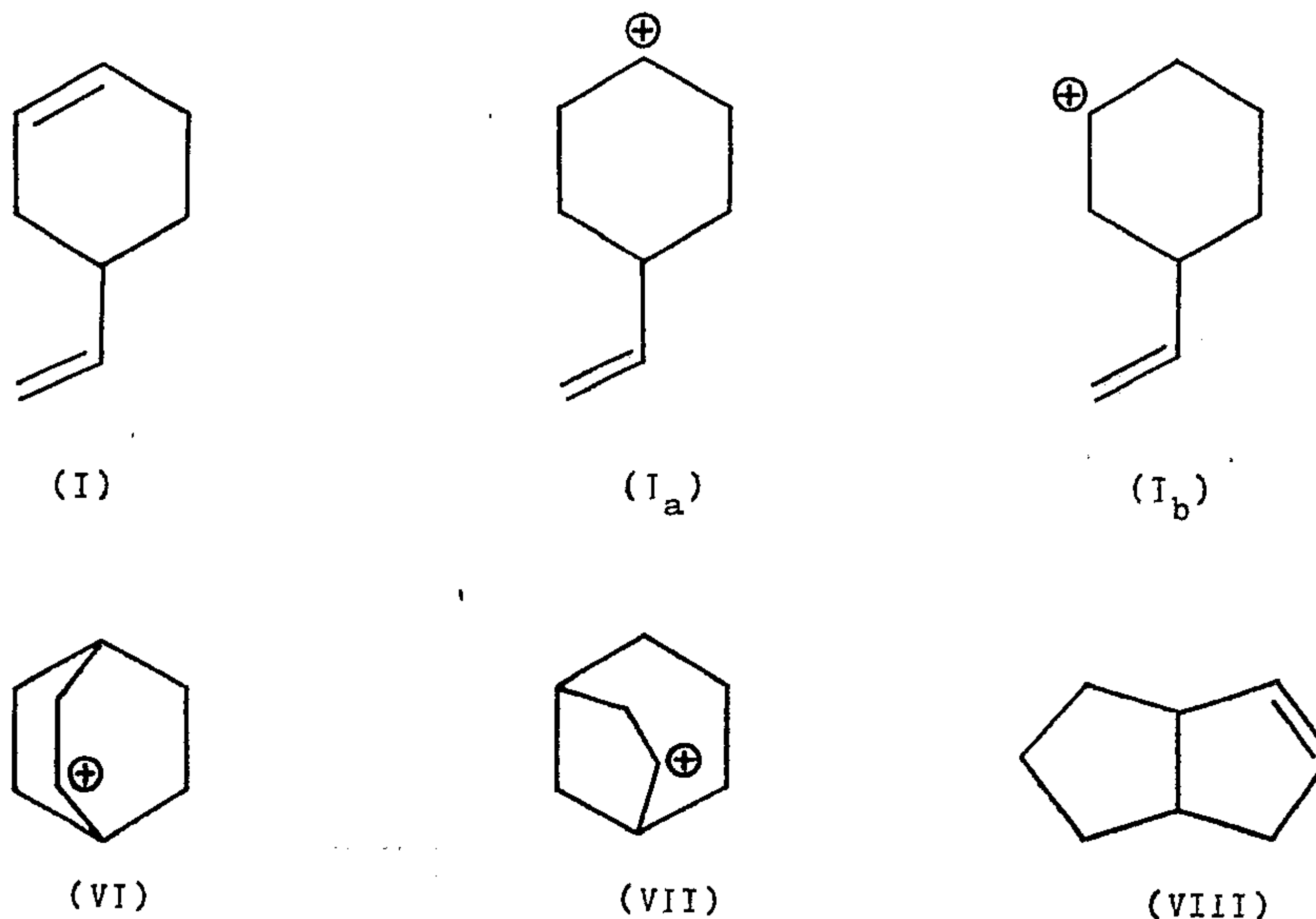
CATALYSE ORGANIQUE. — *Conversion du vinyl-4 cyclohexène-1 sur un catalyseur silicophosphorique.* Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **Michel Blanchard**, transmise par M. Paul Pascal.

Le vinyl-4 cyclohexène-1 traité à 250° en phase vapeur par le catalyseur silicophosphorique subit des réactions de polymérisation, transfert d'hydrogène, et cycloisomérisation. On a identifié le bicyclo-(330) octène-2 dans le mélange.

Le vinyl-4 cyclohexène-1 (I) est obtenu par dimérisation thermique du butadiène à 200° en autoclave, selon [3]. Une amélioration de la technique nous a permis d'atteindre un rendement de 70 %.

Constantes : É 128°; n_D^{20} 1,4640.

(I) est injecté dans un four tubulaire contenant 34 g de catalyseur silicophosphorique granulé [1], à la vitesse de 23 cm^3/h, sous la pression ordinaire, et à la température de 250°.



On n'observe aucun dégagement gazeux, ce qui indique l'absence de craquage. Le liquide condensé est séparé par distillation en une fraction légère (II) : É 126-131°; n_D^{20} 1,4695 et un résidu de polymères (50 % en masse).

On repasse le mélange (II) dans le four selon la même procédure. Il se fait encore 50 % de polymères, et une fraction légère (III) : É 126-135°; n_D^{20} 1,4650.

Cette fraction, d'après la distillation, ne doit renfermer que des hydrocarbures en C_8. On l'analyse par chromatographie en phase vapeur sur une colonne dont la phase stationnaire est une solution de nitrate d'argent dans le diéthylèneglycol. Par comparaison avec des étalons authentiques,

on identifie :

Vinyl-4 cyclohexène-1 (I)	23 %
Éthylbenzène	21,5 »
Méthyl-x-éthyl-y-cyclopentènes	20 »
Éthyl-x-cyclohexène	15 »
Bicyclo-(330) octène-2 (VIII)	18 »
Bicyclo-(222) octène-2	2,5 »
	100,0

Pour compléter l'identification des constituants, on a hydrogéné à froid sur platine d'Adams le mélange (III) dans des conditions où les carbures benzéniques ne sont pas réduits, puis séparé par percolation sur gel de silice l'éthylbenzène présent.

Le mélange (IV), n_D^{20} 1,4320, ne contient plus que des cyclanes; par chromatographie en phase vapeur sur une colonne dont la phase stationnaire est le phtalate de nonyle, on détecte cinq pics qu'on identifie ainsi :

Éthylcyclohexane;

Méthyl-x-éthyl-y-cyclopentanes (deux pics);

Bicyclo-(330) octane;

Bicyclo-(222) octane.

Ces corps dérivent bien de ceux du mélange (III) par hydrogénation des doubles liaisons oléfiniques.

Nous avons démontré l'existence de l'éthylcyclohexane et des méthyléthylcyclopentanes par les méthodes d'aromatisation sélective sur catalyseurs au platine développées dans notre Laboratoire [2].

En premier lieu, le mélange (IV) est traité à 310° en phase vapeur sous la pression ordinaire par un catalyseur platine-alumine très peu isomérisant. L'éthylcyclohexane doit être seul converti en éthylbenzène.

Après percolation du mélange sortant sur gel de silice, le mélange (V) ne présente plus à la chromatographie en phase vapeur de pic de l'éthylcyclohexane.

En deuxième lieu, ce mélange (V) est traité à 300° en phase vapeur sous la pression ordinaire par un catalyseur platine-silice-alumine très isomérisant. Il a été montré que ce catalyseur aromatise dans ces conditions les alkylcyclopentanes [2], mais pas les bicycliques.

On note effectivement dans les chromatogrammes la disparition progressive des pics que nous avions attribués aux méthyléthylcyclopentanes, tandis qu'apparaissent les pics des xylènes.

On pouvait craindre ici une hydrogénolyse des cycles pentaniques; en fait, l'hydrogénolyse est très faible et se traduit par l'apparition, en tête des chromatogrammes, de quelques petits pics d'aliphatiques.

Plusieurs passages sur le catalyseur sont nécessaires, car la conversion des cyclopentaniques n'est pas totale, et le catalyseur se désactive assez rapidement.

Interprétation. — L'analyse des produits de la conversion du vinylcyclohexène (I) sur le catalyseur silicophosphorique montre qu'il a réagi dans la proportion de 94 %.

a. La réaction de polymérisation est de loin la plus importante (75 %).

b. La réaction de transfert d'hydrogène, qui s'écrit globalement :



$$2\,C_8H_{12} \rightarrow C_8H_{10} + C_8H_{14}$$

explique la formation d'éthylbenzène et d'éthylcyclohexène. Les méthyléthylcyclopentènes sont les produits d'isomérisation de l'éthylcyclohexène.

D'après l'équation de réaction, on devrait donc avoir des quantités équimolaires d'éthylbenzène et de cyclooléfines C_8H_{14}. En fait, on a un excès d'oléfines (35 %) par rapport à l'aromatique (21,5 %), ce qui peut s'expliquer par un transfert partiel sur les polymères.

Les produits de transfert forment au total 14 % des hydrocarbures obtenus.

c. La cycloisomérisation du vinyl-4 cyclohexène-1 en oléfines bicycliques compte pour une faible part dans la conversion totale (5 %), mais c'est une réaction remarquable.

L'addition du proton provenant du catalyseur sur la double liaison cyclique de (I) conduit aux ions carbonium (I_a) et (I_b). La cyclisation de ces ions doit se produire lorsque l'extrémité terminale du groupe vinyle arrive à proximité du carbone chargé. Elle donne les ions bicycliques (VI) ou (VII), dérivés respectivement des bicyclo-(222) octane et bicyclo-(321) octane.

Une étude antérieure de ces systèmes bicycliques ([4]) nous a montré que, dans les conditions de nos expériences, la formation de bicyclo-(330) octène-2 est le terme final le plus stable (VIII).

Il n'a été signalé jusqu'ici, à notre connaissance, qu'un seul autre cas semblable : la cycloisomérisation du limonène sur le catalyseur silicophosphorique ([3]), à 200° sous la pression ordinaire. Dans ce cas, la polymérisation reste la réaction principale (63 %), le transfert d'hydrogène (26 %) et la cycloisomérisation (11 %) restant dans le rapport (voisin de 2) que nous avons trouvé ici pour (I).

(*) Séance du 16 mai 1960.

([1]) GERMAIN et BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1000.
([2]) MAUREL, *Thèse*, Lille, 1959.
([3]) IPATIEFF, GERMAIN, THOMPSON et PINES, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 272.
([4]) GERMAIN et BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 473.
([5]) LEBEDEFF et SKAWRONSKAYA, *Chem. Zentral.*, 1, 1912, p. 1440.

(*Service de Chimie générale et organique, Faculté des Sciences, Lille.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations au microscope électronique des modifications de structure se produisant au cours du recuit d'aluminium faiblement écroui.* Note (*) de MM. **Christian Messager** et **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen au microscope électronique en transmission de feuilles métalliques minces, suivant la technique de P. B. Hirsch, nous a déjà permis l'étude des modifications structurales intervenant au cours du recuit de l'aluminium fortement écroui ([1]). Il était intéressant d'appliquer cette technique à des échantillons d'aluminium faiblement écrouis, de façon à préciser la nature des phénomènes prenant naissance pour des taux d'écrouissage très voisins de l'écrouissage critique.

Les échantillons polycristallins d'aluminium raffiné dont la teneur globale en impuretés est de 80.10^{-6} sont légèrement écrouis par traction et recuits à diverses températures; ils sont ensuite soumis à l'amincissement électrolytique qui permet leur observation directe dans le microscope électronique.

L'examen d'un échantillon allongé de 5 % révèle l'existence de dislocations à l'intérieur des grains constituant la structure avant écrouissage. La densité de dislocations est plus forte au voisinage des joints qu'à l'intérieur des grains et il est possible de distinguer le long de certains joints des blocs analogues à ceux déjà observés dans l'aluminium fortement écroui ([1]). Ces blocs sont en nombre restreint et leurs dimensions voisines de 3 à 4 μ. La figure 1 montre l'existence de ces domaines à la jonction de trois cristaux. Après un recuit de 2 h à 200° C, on constate un perfectionnement des blocs formés par l'écrouissage et une diminution du nombre de dislocations présentes à l'intérieur des grains. Cette évolution se poursuit jusqu'au voisinage de la température de recristallisation. A cette température la matrice contient encore d'assez nombreuses dislocations mais la taille des blocs augmente rapidement. La croissance de ces blocs exempts de dislocations constitue la recristallisation : la figure 2 montre un de ces germes en développement après recuit de 2 h à 325° C. La germination s'est produite au voisinage d'un joint de grain dans la région qui contenait des blocs formés par écrouissage.

L'examen d'échantillons allongés de 1 % révèle la présence de dislocations dans l'état écroui, sans formation des blocs caractéristiques des écrouissages élevés (*fig.* 3). Nous avons effectué une série de recuits à des températures croissantes sur ces échantillons allongés par traction de 1 % : la densité de dislocations est d'autant plus faible que la température de recuit est plus élevée. Après chauffage de 2 h à 500° C, les dislocations ont diminué en nombre, mais leur répartition ne semble pas avoir changé de façon sensible par rapport à l'état écroui. Par contre, après un recuit de 24 h

à 610° C, les seules dislocations observables sont rassemblées en parois limitant des zones exemptes de défauts : les cristaux sont polygonisés. La figure 4 montre la répartition des dislocations à l'intérieur d'une paroi de polygonisation; cette paroi est très faiblement inclinée sur le plan de l'éprouvette.

En conclusion, nous montrons que la recristallisation, après écrouissage faible de l'ordre de quelques pour-cent, est liée à la fragmentation des grains en blocs de l'ordre du micron par l'écrouissage. Les blocs ainsi formés sont susceptibles de se débarrasser des dislocations qu'ils contiennent et de se développer aux dépens de la matrice écrouie pour former de nouveaux grains. Pour des écrouissages plus faibles encore de l'ordre du pour-cent il n'y a plus formation de blocs; la recristallisation n'a pas lieu quelle que soit la température du traitement thermique. Dans ces conditions, les dislocations ne peuvent pas s'éliminer complètement par recuit; elles se groupent alors à température plus élevée pour donner naissance à l'état polygonisé. Nous avons observé la formation des parois qui délimitent cette sous-structure.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) C. MESSAGER et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1658.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S*).

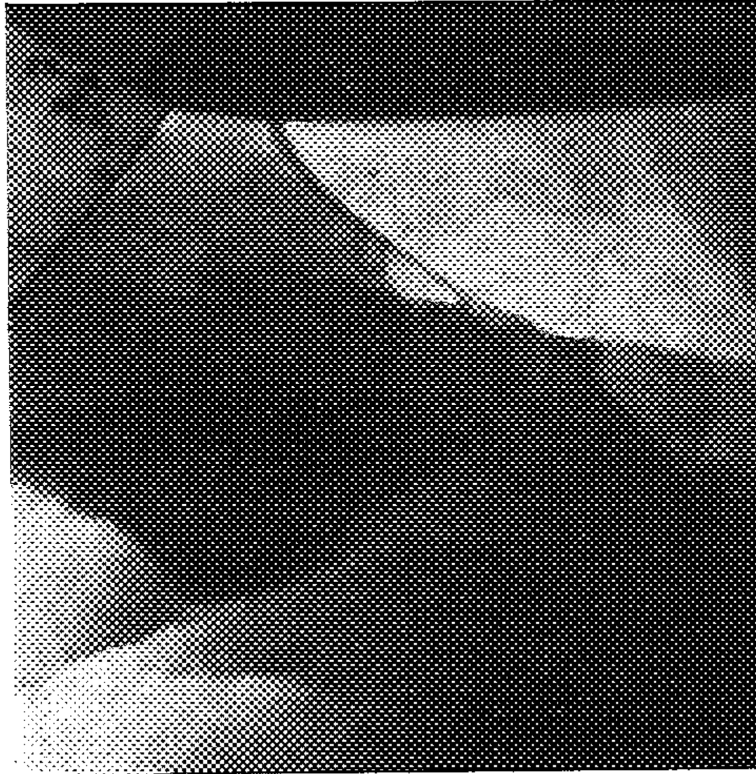


Fig. 1.

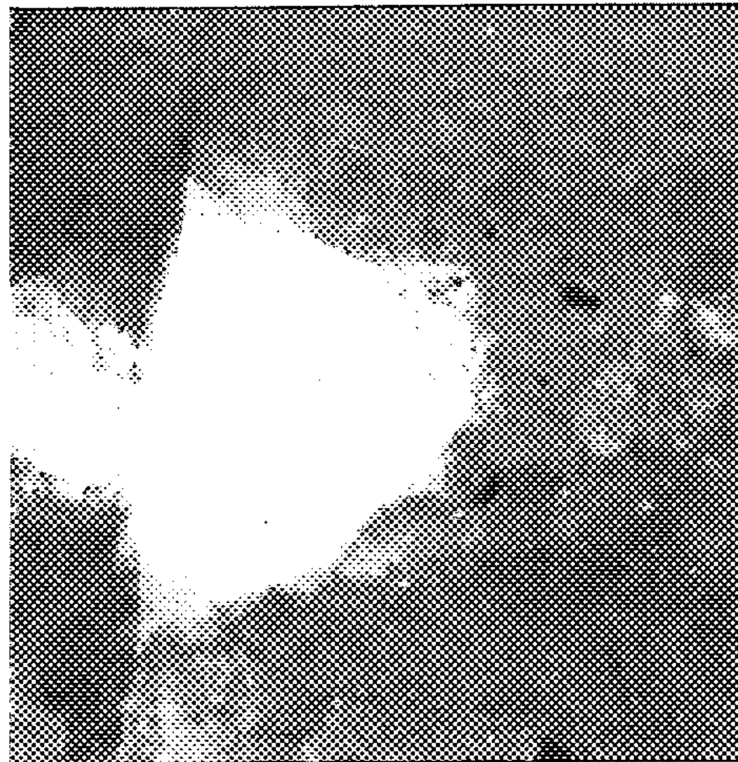


Fig. 2.

Fig. 1. — Aluminium écroui par traction de 5 % (G × 15 000).
Fig. 2. — Aluminium écroui par traction de 5 %
recuit 2 h à 325° C (G × 2 500).

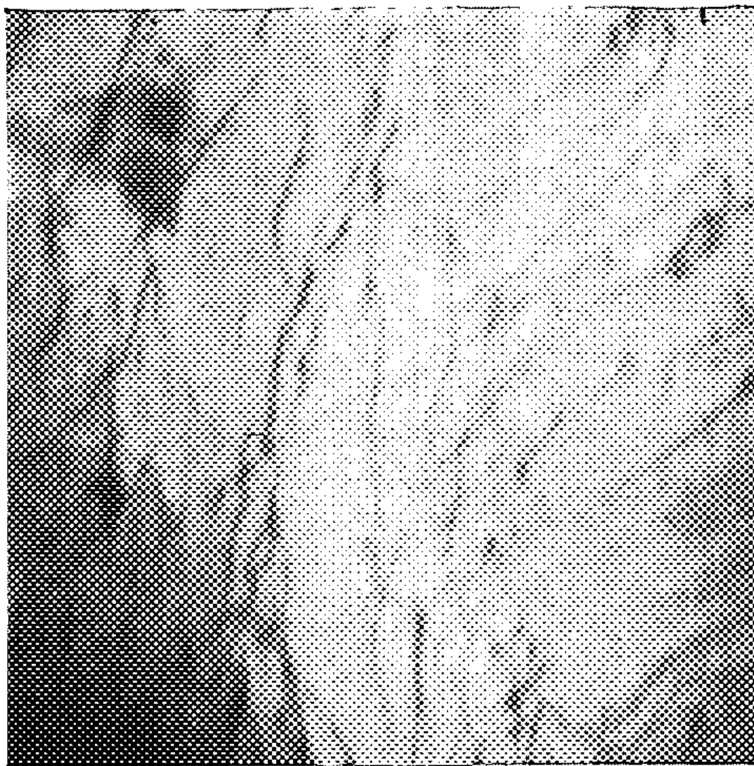


Fig. 3.

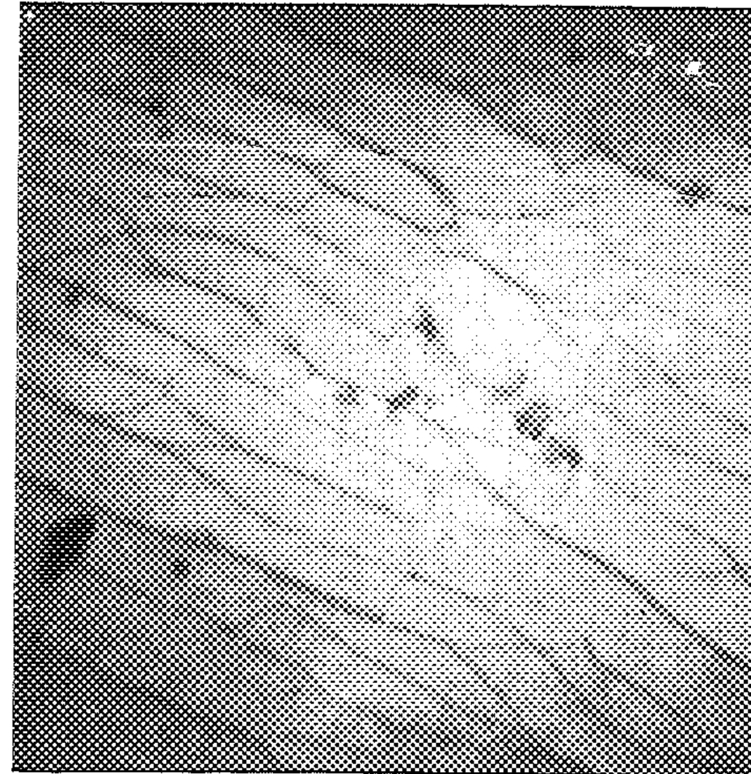


Fig. 4.

Fig. 3. — Aluminium écroui par traction de 1 % (G × 20 000).
Fig. 4. — Aluminium écroui par traction de 1 % recuit 24 h à 610° C.
Détail d'une paroi de polygonisation (G × 20 000).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la température de trempe et de la pureté sur l'adoucissement transitoire de l'aluminium.* Note (*) de MM. **Pierre Gobin** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons déjà signalé l'existence d'une anomalie de dureté au cours du vieillissement des aluminiums purs trempés. On observe quelque temps après la trempe une chute brutale et brève de la dureté, que nous avons appelée adoucissement transitoire (1). Nous avons attribué l'apparition de cette anomalie à la condensation des lacunes aux dislocations qui se trouvent ainsi libérées.

Nous avons étudié l'influence de la température de trempe et de la pureté du métal sur ce phénomène. Les résultats que nous avions donnés dans la Note précédente (1) étaient relatifs à une température de trempe de 550° C. Il nous a paru intéressant de faire varier systématiquement la température de trempe. En effet, la concentration en lacunes en équilibre thermique variant exponentiellement avec la température, on pouvait penser que, pour un aluminium de pureté donnée, ce facteur modifierait le temps au bout duquel se produit l'adoucissement transitoire (ou temps d'incubation).

La courbe de la figure 1 présente les résultats obtenus pour un aluminium 99,99 %. Nous avons porté le logarithme du temps d'incubation, exprimé en minutes, en fonction de l'inverse des températures absolues à partir desquelles on effectue la trempe. La courbe se compose de deux branches distinctes : d'une part, une droite pour les températures de trempe moyennes et d'autre part, une portion à allure parabolique pour les températures élevées. Ces branches sont séparées par un intervalle de quelques dizaines de degrés où nous n'avons pas pu observer l'adoucissement par suite, vraisemblablement, de sa rapidité.

Il faut noter un fait important : au-dessous de 410° C, le temps d'incubation décroît lorsque la température de trempe croît, alors qu'au-dessus de 450° C, la variation se produit en sens contraire. Dans la suite nous appellerons « domaine critique de températures » la zone de température où le temps d'incubation passe par sa valeur minimale.

L'aspect de cette courbe nous amène à penser qu'il doit exister deux mécanismes distincts d'élimination des lacunes au cours du vieillissement à l'ambiante de l'aluminium pur trempé. Aux températures de trempe peu élevées, l'élimination des lacunes serait uniquement réglée par leur vitesse d'arrivée sur les dislocations : dans ces conditions l'adoucissement transitoire, qui apparaît dès que la concentration en lacunes autour des dislocations atteint un seuil critique, se produira d'autant plus rapidement que la température de trempe est plus élevée. On peut en effet admettre que le temps nécessaire à l'obtention de cette concentration critique est

inversement proportionnel à la concentration en lacunes simples en sursaturation. Nous pensons qu'aux températures élevées, une partie des lacunes se rassemblent en amas plans; la proportion de défauts ponctuels s'éliminant ainsi augmente avec la température de trempe. Il s'ensuit que la concentration en lacunes simples est fortement diminuée et que le temps d'incubation augmente. Sur la courbe 1, il apparaît que les temps d'incubation de l'adoucissement transitoire sont identiques pour les températures de trempe de 370 et 550° C par exemple. Dans ces conditions, une trempe depuis 370° C introduirait autant de lacunes que n'en laisserait un refroidissement depuis 550° C une fois les amas plans formés. La formation de

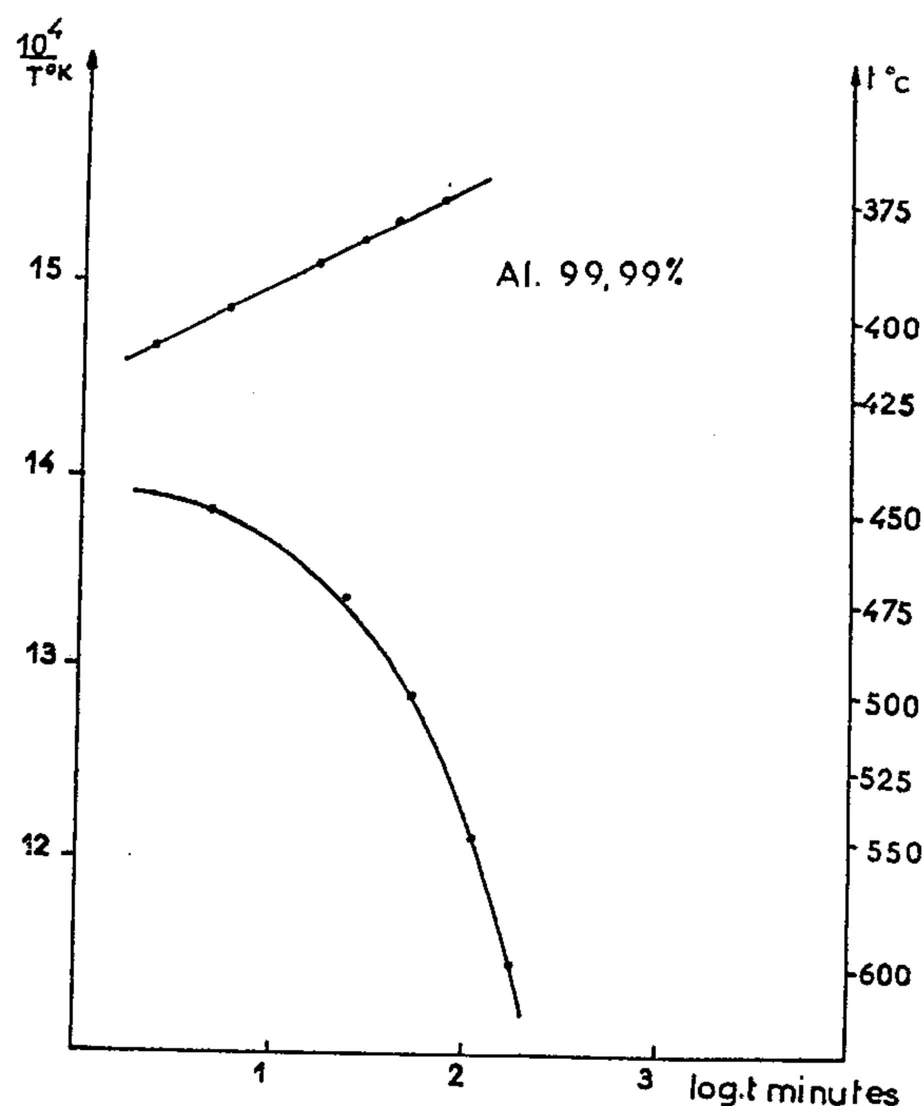


Fig. 1. — Variation du temps d'incubation en fonction de la température de trempe pour l'aluminium 99,99 %.

ces amas plans a pu être observée par microscopie électronique en transmission sur de l'aluminium trempé depuis des températures supérieures à 600° C ([2]).

D'autre part, nous avons étudié le rôle de la pureté de l'aluminium sur le phénomène d'adoucissement transitoire. Nous avons constaté, en premier lieu, que la durée du minimum de dureté diminue quand la pureté croît. Pour toutes les puretés étudiées (de 99,9 % à l'aluminium 99,999 % purifié par zone fondue), la courbe du temps d'incubation en fonction de la température de trempe se compose toujours de deux branches, mais lorsque la pureté augmente on observe un relèvement du domaine critique de températures; ainsi de 400-430° C environ, pour l'aluminium 99,90 % il passe à 560-580° C pour un aluminium 99,997 %; pour un aluminium de zone fondue, ce domaine se trouve reporté au-dessus de 600° C.

Notons enfin que les résultats sont très sensibles à la loi de refroidissement au cours de la trempe. Nous avons dû par conséquent utiliser un dispositif automatique permettant des trempes parfaitement reproductibles.

(*) Séance du 16 mai 1960.
(1) P. GOBIN et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2772.
(2) P. B. HIRSCH, J. SILCOX, R. E. SMALLMANN et K. H. WESTMACOTT, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 897.

(*Laboratoire de Vitry C.N.R.S. et Ecole Centrale Lyonnaise*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Produits de substitution entre le nickel carbonyle et les phosphines et phosphites alkyliques. Détermination de la constante de force de la liaison nickel-phosphore.* Note (*) de M. **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude, par spectrographie, des réactions entre le nickel carbonyle et des substituants (ligands) à atome de phosphore (III) a permis de mettre en évidence et d'isoler des composés substitués de formule Ni $(CO)_xL_{4-x}$, où L est le substituant (ligand), ainsi que de confirmer une nouvelle valeur pour la fréquence de vibration symétrique C — O de Ni (CO) . La constante de force de la liaison Ni-P de la molécule Ni $[P(OMe)_3]_4$ a été calculée.

L'isolement du composé Ni $(CO)_2[PBu_3]_2$ par Reppe [1] et celui des composés Ni (CO) $[P(OEt)_3]_3$ par Malatesta et Sacco [2] et $Ni(CO)_3[P(OEt)_3]$ et $Ni(CO)_2[P(OEt)_3]_2$ par Meriwether [3] ont montré qu'il est possible de substituer plusieurs groupements CO du nickel carbonyle $Ni(CO)_4$ par des phosphines et des phosphites alkyliques.

Nous avons cherché à déterminer si des substitutions plus poussées étaient possibles en faisant varier les conditions de réaction.

Les réactifs $Ni(CO)_4$ et PR_3 ou $P(OR)_3$, ces derniers en excès par rapport au nickel carbonyle, sont mélangés à l'état liquide et maintenus aux diverses températures auxquelles un dégagement d'oxyde de carbone se produit.

Si la température est fixée à 0°, on observe un dégagement de CO correspondant à une mole de CO par mole de $Ni(CO)_4$. Il faut ensuite élever la température à 30° pour que le dégagement reprenne : il correspond au total à 2 moles de CO par mole de $Ni(CO)_4$.

Il a été possible d'obtenir le remplacement d'une troisième mole de CO, à 60°, par la phosphine PMe_3, mais non par PEt_3; pour les phosphites $P(OR)_3$, R variant de Me à *n*-Bu, l'obtention du troisième stade de substitution est facile à 80°.

Le quatrième stade a été obtenu seulement avec $P(OMe)_3$ et $P(OEt)_3$ à 150°.

Ces réactions de substitution ont été suivies également par observation des spectres infrarouges des solutions. Les produits correspondants ont été isolés par cristallisation à froid dans le pentane. Leurs points de fusion sont très bas, sauf ceux de $Ni(CO)[P(OR)_3]_3$ et de $Ni[P(OR)_3]_4$, ces derniers étant des solides blancs sublimables à 100° sous une pression de 10^{-3} mm Hg et décomposables au-dessus de 200°.

Les spectres Raman et infrarouge de ces composés, en solution dans le cétane, dont la région de fréquence 2 000 cm^{-1} est présentée sous forme condensée dans la figure 1, appellent plusieurs remarques :

1. Toutes les bandes ont été observées en Raman et en infrarouge aux mêmes positions; les fréquences les plus élevées, de faible intensité, sont polarisées en Raman : elles correspondent aux vibations C—O symétriques.

2. Le tracé des lignes qui joignent les points représentatifs des fréquences des vibrations, soit symétriques, soit antisymétriques pour les substitués d'un même substituant (ligand), converge par extrapolation, d'une part, sur la fréquence de la vibration antisymétrique C—O de $Ni(CO)_4$ en solution dans le cétane, 2 043 ± 1 cm^{-1}, d'autre part, sur la fréquence 2 124 cm^{-1} pour les vibrations symétriques. Cette fréquence doit donc être celle de la vibration symétrique C—O de $Ni(CO)_4$.

Or le spectre Raman de $Ni(CO)_4$ liquide présente une bande fortement polarisée à 2 127 ± 0,5 cm^{-1}, généralement attribuée à une combinaison ([4]), ([5]). Cependant Jones ([6]), par observation du spectre de vibration infrarouge de $Ni(CO)_4$ gazeux dans la région 4 000 cm^{-1} a proposé

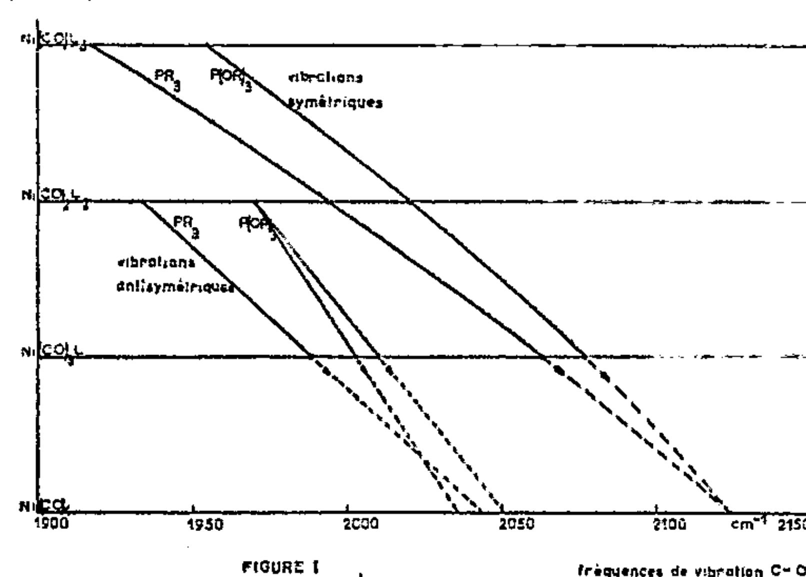


Fig. 1.

d'attribuer la bande Raman 2 127 cm^{-1} à la vibration symétrique C—O. Cette proposition trouve donc ici sa confirmation.

3. Les dérivés monosubstitués $Ni(CO)_3[PR_3]$ présentent une seule bande de vibration antisymétrique, tandis que les dérivés $Ni(CO)_3[P(OR)_3]$, dans les mêmes conditions, en présentent deux très rapprochées : 2 010 ± 1 cm^{-1} et 2 003 ± 1 cm^{-1} pour $Ni(CO)_3[P(OMe)_3]$. Cette observation n'a pas encore reçu d'explication satisfaisante.

Il est possible de déterminer le nombre de fréquences C—O observables en Raman et en infrarouge pour les divers substitués d'après leurs types de symétrie (T, tétraédrique; PC, plan carré) :

Molécule.	Symétrie.	Groupe de symétrie.	Nombre de vibrations C—O.	Actives en	Observé (R—IR).
$Ni(CO)_3L$ ..	T	$\mathcal{C}_{3v}$	2	R—IR	2 ou 3
	PC	$\mathcal{C}_{2v}$	3	R—IR	
$Ni(CO)_2L_2$..	T	$\mathcal{C}_{2v}$	2	R—IR	2
	PC cis	$\mathcal{C}_{2v}$	2	R—IR	
	PC trans	$\mathcal{D}_{2h}$	1	R	
			1	IR	
$Ni(CO)L_3$ ..	T	$\mathcal{C}_{3v}$	1	R—IR	1
	PC	$\mathcal{C}_{2v}$	1	R—IR	

De ce tableau, il résulte qu'on ne peut déduire la symétrie des molécules substituées de leurs spectres de vibration, d'autant plus qu'il est peu

probable que $Ni(CO)_3[P(OR)_3]$ possède une symétrie plan carré. De même le dérivé $Ni[P(OR)_3]_4$ doit présenter, qu'il soit tétraédrique ou plan carré, trois bandes Raman fortement polarisées dans le domaine 0-900 cm^{-1}.

L'examen des fréquences de vibration de ce composé tétrasubstitué a permis de calculer la constante de force de sa liaison nickel-phosphore, la symétrie la plus probable de la molécule étant celle d'un tétraèdre régulier.

Les trois bandes Raman fortement polarisées sont (*fig.* 2) :

$\nu_1(s)$ (extension Ni—P)	= 178 cm^{-1}	
$\nu_2(\alpha)$ (déformation MeO—P—OMe)	= 538 »	[509 cm^{-1} pour $P(OMe)_3$]
$\nu_3(t)$ (extension P—O)	= 797 »	[757 cm^{-1} »

La matrice $F^{(A_1)}$ utilisée dans le calcul de la constante de force a été choisie sous sa forme la plus simple, en négligeant les interactions entre *s* et *t*, puisque seules trois fréquences sont connues; elle fournit la valeur

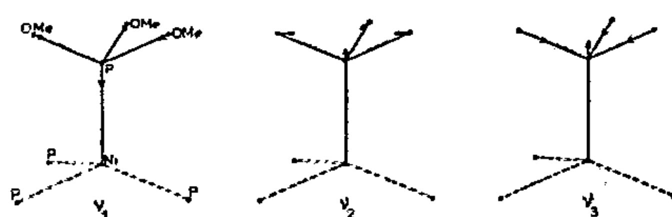


Fig. 2.

de la constante de force de la liaison nickel-phosphore dans ce composé : 2,8 md/Å.

Ainsi la liaison nickel-phosphore dans le complexe $Ni[P(OR)_3]_4$ possède une constante de force très voisine de celle qu'elle a dans la molécule $Ni[PF_3]_4$ (7) (2,71 md/Å par le même procédé de calcul), mais un peu supérieure à celle de la liaison nickel-carbone dans la molécule $Ni(CO)_4$ (2,5 md/Å, en négligeant aussi les interactions). Ces valeurs des constantes de force des liaisons Ni-C et Ni-P suggèrent que leur caractère de double liaison est assez faible.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) REPPE et SWECKENDIEK, *Ann.*, 560, 1948, p. 1.
(2) MALATESTA et SACCO, *Atti Accad. nazion. Lincei*, 12, 1952, p. 101; *Ann. Chim.*, 44, 1954, p. 134.
(3) MERIWETHER et FIENE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4200.
(4) CRAWFORD et CROSS, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 525.
(5) CRAWFORD et HORWITZ, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 147.
(6) JONES, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1215.
(7) WOODWARD, *Nature*, 181, 1958, p. 831.

(*Laboratoire de Chimie minérale, E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des ε-dicétones par réduction des vinylcétones.* Note (*) de M. **Jean Kossanyi**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les vinylcétones donnent uniquement les ε-dicétones correspondantes par réduction duplicative, aussi bien par le zinc que par le magnésium. L'influence de l'encombrement du radical voisin de la fonction cétone est prépondérante dans la réduction.

Dans l'étude des réductions de vinylcétones R—CO—CH=CH_2, il a été montré que pour le terme le plus bas CH_3—CO—CH=CH_2, l'obtention d'ε-dicétone est prépondérante lorsque la réduction se fait à potentiel élevé (Mg ou Na), alors qu'un potentiel plus bas (Zn) fournit essentiellement l'αα'-divinyl αα'-diméthylglycol ([1]). Nous avons, par la suite, montré en collaboration que dans le cas de la propylvinylcétone, le produit principal de duplication est, quel que soit le potentiel de réduction l'ε-dicétone correspondante, soit la dodécanedione-4.9 ([2]).

En augmentant l'encombrement du radical alcoyle R de la vinylcétone R CO—CH=CH_2, en passant à l'isopropylvinylcétone préparée en nous inspirant de la méthode de G. Martin ([3]), le produit de duplication obtenu, en faible quantité (environ 20 %), est l'ε-dicétone si la réduction est faite à potentiel élevé, soit la diméthyl-2.9 décanedione-3.8 $C_{12}H_{22}O_2$, $É_{10}$ 136-139°; n_D^{23} 1,4443 (calculé %, C 72,68; H 11, 18; trouvé %, C 72,60; H 11,16) oxime $C_{12}H_{24}O_2N_2$, F 136-138° (calculé %, C 63,12; H 10,55; N 12,27; trouvé %, C 62,12; H 10,71; N 11,52). Le produit principal est la méthyl-2 pentanone-3 $C_6H_{12}O$; É 113°; n_D^{21} 1,3974; on donne ([4]) É 114°,5-115°.

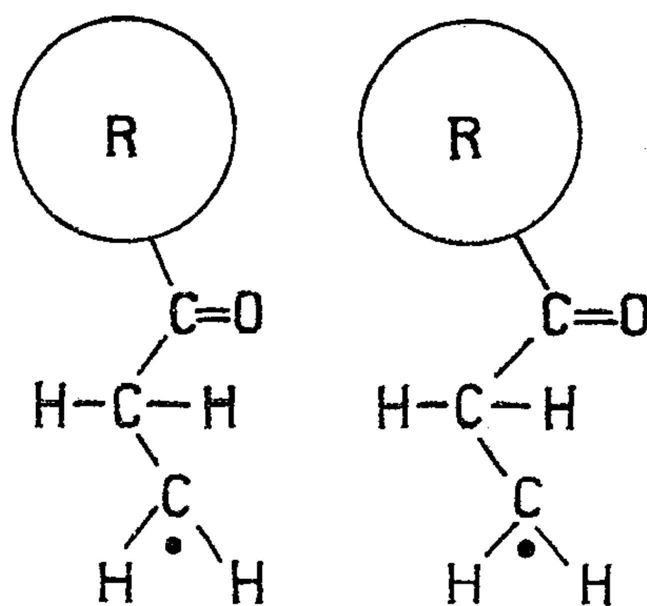
Par le zinc, la réduction de cette cétone vinylique donne essentiellement le produit de réduction simple méthyl-2-pentanone-3.

En augmentant l'encombrement du radical alcoyle R de la vinylcétone R—CO—CH=CH_2, et en passant à la tertiobutylvinylcétone préparée suivant J. Colonge ([5]) et E. E. Blaise ([6]), le produit obtenu pour un potentiel de réduction peu élevé (Zn) est uniquement la diméthyl-2.2 pentanone-3 caractérisée par É 126-127°; n_D^{24} 1,4043; on donne ([7]) $É_{729}$ 124°,5; n_D^{20} 1,4049.

Pour un potentiel de réduction plus élevé (Mg), en plus de la diméthyl-2.2 pentanone-3, il se forme, en très faible quantité (environ 6 %) l'ε-dicétone correspondante, soit la tétraméthyl-2.2.9.9 décanedione-3.8, $C_{14}H_{26}O_2$; F 49°,5 (calculé %, C 74,28; H 11,58; trouvé %, C 73,92; H 11,62).

L'introduction, à la place du radical alcoyle R, d'un groupe conjugué avec la fonction carbonyle doit pouvoir faciliter l'obtention, par réduction duplicative, de l'ε-dicétone correspondante. C'est ce que nous avons vérifié avec la phénylvinylcétone préparée suivant la méthode de W. G. Young et J. D. Roberts ([8]). Le dibenzoyl-1.4 butane s'obtient, quel que soit le

potentiel de réduction, à l'exclusion de tout autre produit de réduction duplicative. Les rendements varient suivant que la réduction a été faite à un potentiel élevé (22 % avec Mg) ou à un potentiel plus bas (37 % avec Zn). Ils sont améliorés, dans le cas du zinc, en utilisant le zinc en lamelles (Rdt 51 %). Le dibenzoyle — 1.4 butane obtenu $C_{18}H_{18}O_2$ a été caractérisé par F 110° (calculé %, C 81,20; H 6,77; trouvé %, C 81,31; H 6,70). On donne F 112° [9]. Il se forme également, par réduction simple, de la phényléthylcétone $É_2$ 67-68°; n_D^{20} 1,5267; on donne [10] $É_3$ 75°; n_D^{20} 1,5256; F 19-20°.



Il semble bien que le radical R—CO—CH_2—$\dot{C}H_2$ produit dans la réduction soit freiné dans sa duplication, si R est volumineux; ceci sans doute par suite de l'éloignement des carbones portant l'électron solitaire dans le film superficiel se formant à la surface du métal réducteur, selon le schéma :

Les atomes d'hydrogène pouvant, alors, facilement atteindre ces électrons et donner la cétone saturée. Avec le noyau phényle l'orientation est plus sélective comme il a, dans un autre cas, été déjà montré [11].

(*) Séance du 11 avril 1960.

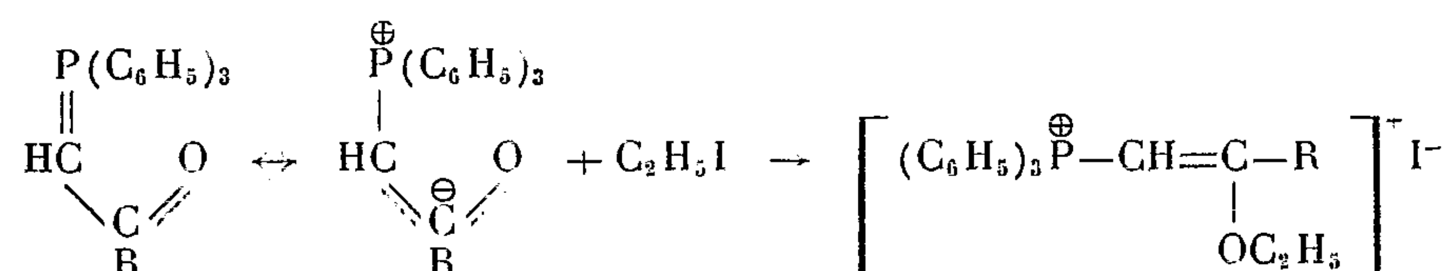
(1) J. Wiemann, M. R. Monot et J. Gardan, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1721.
(2) J. Wiemann, J. Kossanyi, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 649.
(3) G. Martin, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1933.
(4) H. Hopff, *Ber. der deutschen Chem. Gesell.*, 64, 1931, p. 2744.
(5) J. Colonge, *Bull. Soc. Chim. mem.*, 3, 1936, p. 2116.
(6) E. E. Blaise et M. Maire, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1908, p. 268.
(7) F. C. Whitmore, C. I. Noll et C. Meunier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 683.
(8) W. G. Young et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 649.
(9) P. Freon et F. Tatibouet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1231.
(10) I. Heilbronn et H. M. Bunnbury, *Dictionnary of organic compounds*, IV, p. 241.
(11) M. H. Durand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1562.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, École Normale Supérieure.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action d'un acyle-méthylènetriphénylphosphorane sur certains bromures à polarité induite contrariée.* Note (*) de
M. **Michel Siemiatycki** et Mme **Helena Strzelecka**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le benzoyl-méthylènetriphénylphosphorane agissant sur quelques bromures dont la polarité négative de l'halogène est contrariée se comporte comme un accepteur de protons. Il en résulte systématiquement le bromure de triphénylphénacyle phosphonium. Dans le cas du bromure de phénacyle, on isole le dibenzoyléthylène trans et le tribenzoylcyclopropane cis. Un mécanisme faisant intervenir les carbènes est proposé.

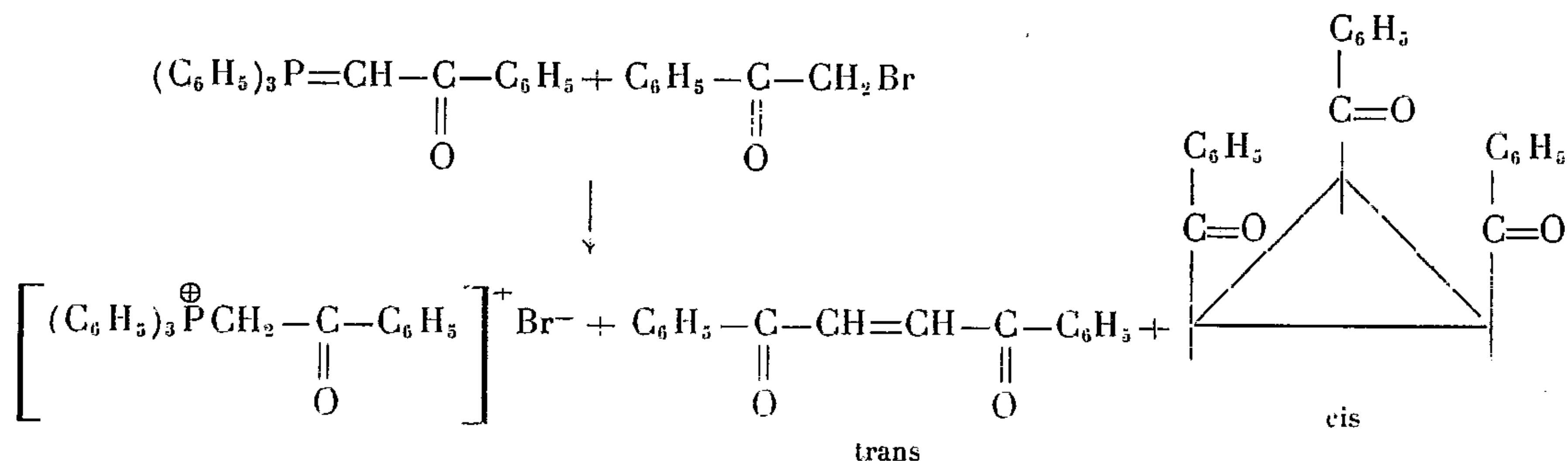
Au cours d'une étude sur les triphénylacyl-méthylènephosphoranes F. Ramirez et S. Dershowitz [1] constatèrent que l'action de l'iodure d'éthyle sur ces composés conduit à des iodures de phosphonium exclusivement O-éthylés :



Nous étions intéressés par le comportement des bromures dont l'atome de brome a une polarité induite δ^+ et en particulier des cétones α-bromées.

Si l'on met en présence le benzoyl-méthylènetriphénylphosphorane et le bromure de phénacyle en quantités stœchiométriques dans un solvant non polaire tel que benzène ou dioxane, on observe la formation d'un précipité incolore et la solution se colore en jaune. Le précipité formé est uniquement le bromure de triphénylphénacyle phosphonium fondant à 282-283° (identifié au produit obtenu par synthèse) et le rendement peut atteindre 95 % du rendement théorique. La solution colorée renferme le dibenzoyléthylène trans fondant à 111-113°, identifié avec un échantillon authentique [2], avec un rendement ne dépassant guère 50 %, ainsi que le tribenzoylcyclopropane cis fondant à 221-222° obtenu avec un rendement de l'ordre de 7 %, identifié par la fusion mélangée et par spectre

infrarouge avec un produit préparé par synthèse ([3]) :



(entre autres produits).

Notons que le chauffage du solvant accélère la réaction, mais il n'est pas indispensable.

Ce résultat acquis, nous avons passé en revue un certain nombre de bromures et, faisant, pour le moment, abstraction des autres produits des réactions, nous avons pu constater que le phospho-ylène utilisé se comporte systématiquement comme accepteur de protons en donnant avec des vitesses et des rendements variables toujours le même bromure de phosphonium.

Nous pouvons ranger ces bromures par ordre de réactivité décroissante : bromure de *p*-phénylphénacyle, bromure de phénacyle, bromure de *p*-bromophénacyle, α-bromopinacoline, bromure de *p*-nitrobenzyle, bromonitrométhane, phénylbenzoylbromométhane. Les quatre derniers bromures ne réagissent qu'à chaud avec des rendements qui ne dépassent pas 50 %. Par contre, la bromométhyl-phénylsulfone ne semble pas réagir dans les conditions habituelles.

Ces quelques faits nous permettent d'envisager une interprétation tout au moins provisoire du mécanisme de cette réaction :

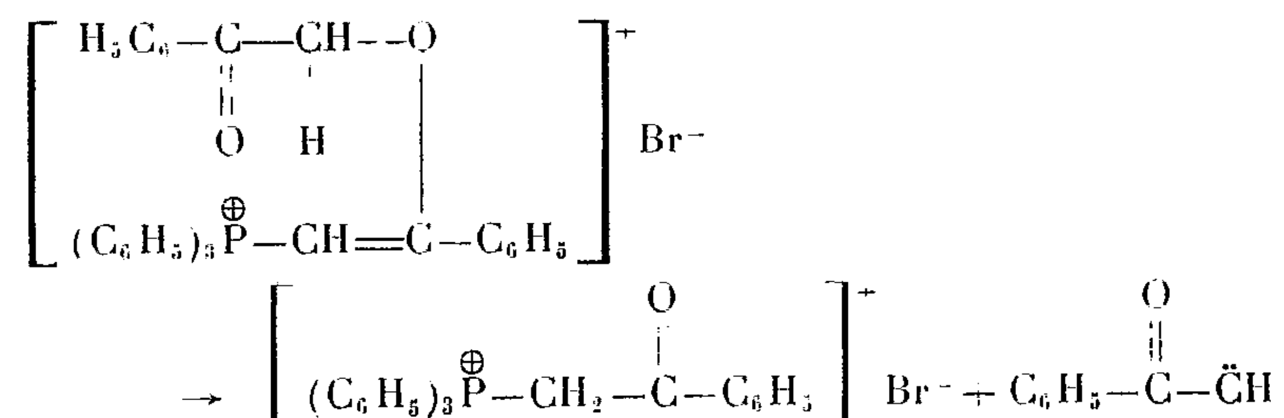
1° La présence dans le mélange réactionnel de tribenzoylcyclopropane s'expliquerait par l'intervention du carbène $C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\ddot{C}H$ formé par l'enlèvement du proton et la minéralisation de l'halogène du bromure de phénacyle.

2° Le fait que le tribenzoylcyclopropane trouvé est un isomère cis montre qu'il ne pouvait prendre naissance que par l'action du carbène $C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\ddot{C}H$ sur le dibenzoyléthylène cis [stéréospécificité de l'action des carbènes ([4])] composé indiscutablement absent du mélange réactionnel.

Comme nous n'avons pas pu mettre en évidence le trans tribenzoylcyclopropane, qui d'ailleurs aurait pu provenir aussi bien du trans que du cis dibenzoyléthylène, il faut supposer que le dérivé cis, contrairement au trans, possède des propriétés carbénophiles puissantes; mais son rende-

ment au cours de la réaction serait faible. Nous nous employons actuellement à démontrer ce mécanisme.

3° L'hypothèse qui semble le plus plausible pour éclaircir le mécanisme de formation du carbène serait la suivante : en premier lieu la formation d'oxyde vinylique du type de Ramirez dans lequel l'atome de carbone du méthylène aurait une polarité induite δ^- par le carbonyle en α, ce qui faciliterait le déplacement du proton vers le doublet de l'oxyde vinylique :



Malheureusement, en aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence l'éther vinylique intermédiaire.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(¹) F. RAMIREZ et S. DERSCHOWITZ, *J. Org. chem.*, 22, 1957, p. 41.

(²) C. PAAL et H. SCHULTZE, *Ber.*, 33, 1900, p. 3796; J. B. CONANT et R. E. LUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 1304; *Org. Synth.*, 20, 1940, p. 29.

(³) C. PAAL et H. SCHULTZE, *Ber. der deutschen Chem. Gesell.*, 36, 1903, p. 2429.

(⁴) P. S. SKELL et A. Y. GARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5430; W. VON E. DOERING et P. LA FLAMME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5447; E. VOGEL, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 6.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

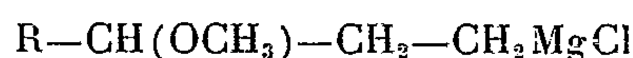
CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de préparation de tétrahydrofurannes α.α'-disubstitués.* Note (*) de M. **Albert Kirrmann** et Mme **Lya Wartski**, présentée par M. Marcel Delépine.

On indique une synthèse générale de chlorures secondaires aliphatiques γ-méthoxylés, à partir du dichloro-1.3 méthoxy-1 propane. Une cyclisation catalytique par $FeCl_3$ forme des tétrahydrofurannes disubstitués.

Une réaction formant aisément certains oxacyclanes a été indiquée par Kirrmann et Hamaide ([1]). Elle part de bromures méthoxylés en γ, δ ou ε et provoque la cyclisation avec élimination de bromure de méthyle par distillation en présence de chlorure ferrique agissant comme catalyseur. La généralisation de la méthode supposait une voie d'accès à ces méthoxy-halogénures. C'est un procédé général de préparation de chlorures γ méthoxylés qui fait l'objet de la présente Note. Leur cyclisation en tétrahydrofurannes αα' disubstitués a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les bromures du travail initial.

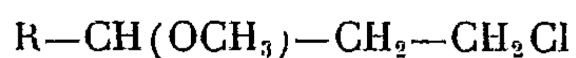
Le point de départ est l'obtention à partir de l'acroléine du dichloro-1.3 méthoxy-1 propane (I) décrit antérieurement par Kirrmann, Goudard et Chahidzadeh ([2]). Son halogène en 1, rendu mobile par le groupe méthoxy, réagit aisément sur un organomagnésien RMgX pour former un chloro-1 méthoxy-3 alcane (II), comme l'avaient déjà montré Dullières ([3]) et Pineau ([4]).

Ce composé permet de préparer un magnésien

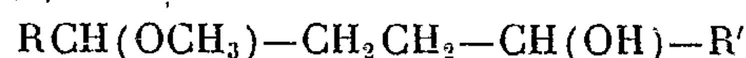

$$R{-}CH(OCH_3){-}CH_2{-}CH_2MgCl$$

qui, par action sur un aldéhyde R'CHO, forme un alcool (III), qu'on peut transformer en chlorure (IV). La cyclisation catalytique donne les hétérocycles (V). Nous avons réalisé ces synthèses en prenant pour R les groupes méthyle, éthyle, propyle. Le groupe R' provient des aldéhydes acétique et benzoïque. Avec ce dernier nous avons obtenu un chlorure (IV *c*), mais les essais de cyclisation ont échoué.

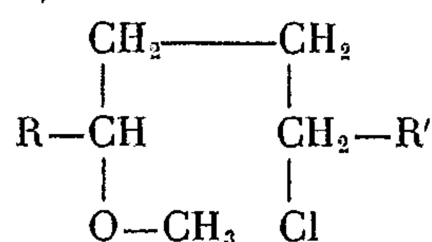

$$CH_3O{-}CHCl{-}CH_2{-}CH_2Cl \quad \text{(I)}$$


$$R{-}CH(OCH_3){-}CH_2{-}CH_2Cl$$

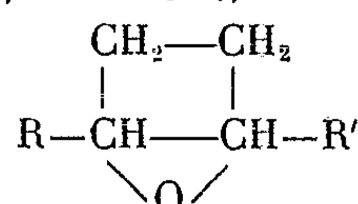
(II*a*) $R = CH_3$
(II*b*) $R = C_2H_5$
(II*c*) $R = C_3H_7$


$$RCH(OCH_3){-}CH_2CH_2{-}CH(OH){-}R'$$

(III*a*) $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$
(III*b*) $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$
(III*c*) $R = C_3H_7$, $R' = CH_3$

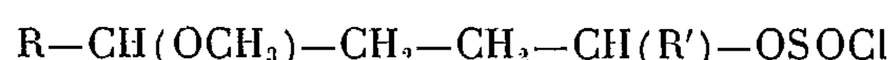


(IV*a*) $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$,
(IV*b*) $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$,
(IV*c*) $R = C_3H_7$, $R' = CH_3$,



(V*a*) $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$
(V*b*) $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$
(V*c*) $R = C_3H_7$, $R' = CH_3$

La chloruration III→IV a été réalisée par le chlorure de thionyle (excès de 100 %) en présence de pyridine (excès de 10 %) et en utilisant le dioxanne comme solvant. On a effectivement obtenu le chlorure attendu. Mais la distillation a révélé la formation spontanée partielle du cycle tétrahydrofurannique. Le chlorure formé ne subit pas la cyclisation sans catalyseur. C'est dans le chlorosulfite intermédiaire



$$R{-}CH(OCH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH(R'){-}OSOCl$$

que se produit une décomposition avec un départ de l'anion chlorosulfite grâce à « l'assistance » du groupe méthoxy, comme l'a montré Winstein [5] dans le cas des toluène-sulfonates.

Dans la chloruration de (III *b*) par exemple, on a ainsi obtenu 20-25 % de méthyl-2 éthyl-5 tétrahydrofuranne directement et 40-50 % de chlorure (IV), lequel subit la cyclisation avec un rendement de 50 %. Par cette voie nous avons obtenu le phényl-2 méthyl-5 tétrahydrofuranne (V *a*).

On trouvera dans le tableau ci-joint les constantes des produits isolés, dont la composition a toujours été vérifiée par l'analyse.

	Rdt (%).	É (°C/mm).	*d*.	*n*.	Réf.
(II*a*)......	70	123	d_{15} = 0,967	n_{15} = 0,415	[3]
(II*b*)......	70	42/16	d_{22} = 0,964	n_{15} = 1,42501	[3]
(II*c*)......	70	53-54/15	d_{17} = 0,9872	n_{17} = 1,4625	–
(III*a*).....	60	108-110/1	d_{16} = 1,012	n_{16} = 1,5105	–
(III*b*).....	70	67/1,5	d_{20} = 0,9852	n_{20} = 1,4320	–
(III*c*).....	70	96-100/15	d_{16} = 0,8926	n_{16} = 1,4340	–
(IV*a*).....	40	90-92/0,5	d_{18} = 1,051	n_{18} = 1,5155	–
(IV*b*).....	40-50	73-75/15	d_{19} = 0,9355	n_{19} = 1,4320	–
(IV*c*).....	30	85/15	d_{18} = 0,9376	n_{18} = 1,4375	–
(V*a*)......	{ 15-25 / 0 }	44-46/0,4	d_{18} = 0,9921	n_{18} = 1,514	[7]
(V*b*)......	{ 20-25 / 50 }	117	$d_{22,5}$ = 0,8362	$n_{22,5}$ = 1,413	[8]
(V*c*)......	{ 20-25 / 30 }	90-92/15	d_{17} = 0,8418	n_{17} = 1,422	–

L'absence de référence indique les produits nouveaux.

Le premier nombre du rendement indique la cyclisation du chlorosulfite et le deuxième celle par $FeCl_3$.

Des produits inattendus accompagnent la formation de (III *a*) et de (III *c*). Ce sont les cétones



$$CH_3{-}CH(OCH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}C_6H_5$$

et



$$C_3H_7{-}CH(OCH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$$

(dinitro-2.4 phénylhydrazones F 130-131 et 80°). Nous interprétons leur formation par une réaction de type Meerwein Pondorf Verley entre l'alcoolate magnésien de (III) et un excès d'acétaldéhyde.

Hamelin [6] avait fait une observation analogue.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) KIRRMANN et HAMAIDE, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 789.
(2) KIRRMANN, GOUDARD et CHAHIDZADEH, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 2, 1935, p. 2143.
(3) DULLIÈRES, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 35, 1924, p. 584.
(4) PINEAU, *J. Rech. C. N. R. S.*, Laboratoire de Bellevue, 1951, p. 292-305.
(5) WINSTEIN, *Tetrahedron*, 3, 1958, p. 1.
(6) HAMELIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1081.
(7) PAAL, *Ber. der deutschen Chem. Gesell.*, 17, 1884, p. 2760.
(8) WOLGEMUTH, *Ann. Chim.*, [9], 2, 1914, p. 403.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.*)

CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE. — *Conformations de la cyclooctanone.* Note (*) de MM. **Grégoire Chiurdoglu**, **Théo Doehaerd** et **Charles Goldenberg**, transmise par M. Jean Timmermans.

Les études structurales portant sur l'anneau cyclooctanique conduisent les auteurs à des conclusions parfois contradictoires.

Bellis et Slowinsky ([1]) concluent à l'existence, à l'état liquide, d'une conformation pour le cyclooctane. Pour Chiurdoglu, Doehared et Tursch ([2]), le cyclooctane et la cyclooctanone possèdent, à température ordinaire, une conformation largement prépondérante; ils admettent que, en général, cyclanes et cyclanones correspondant à un même nombre d'atomes de carbone présentent sensiblement la même structure spatiale.

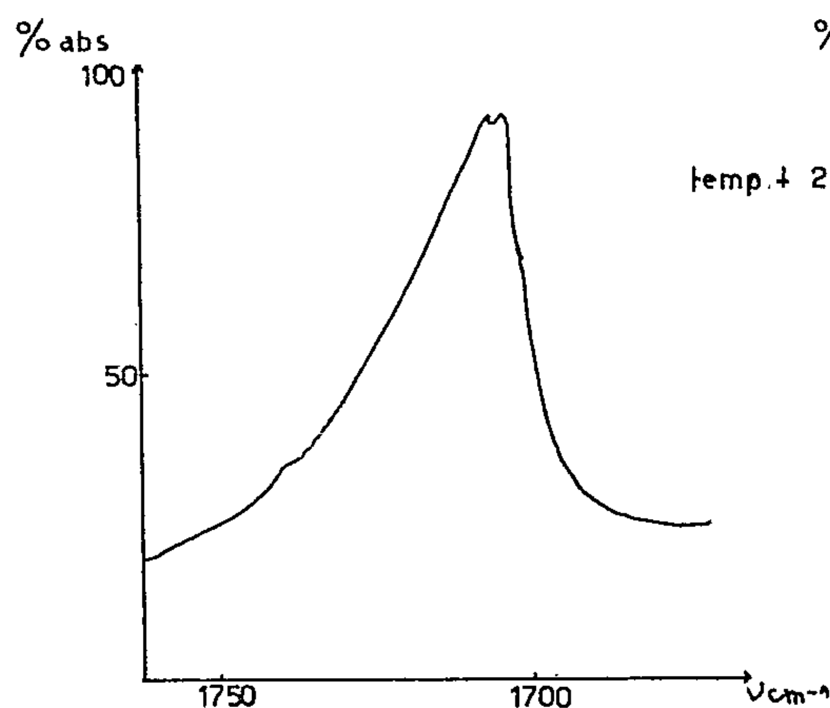


Fig. 1.

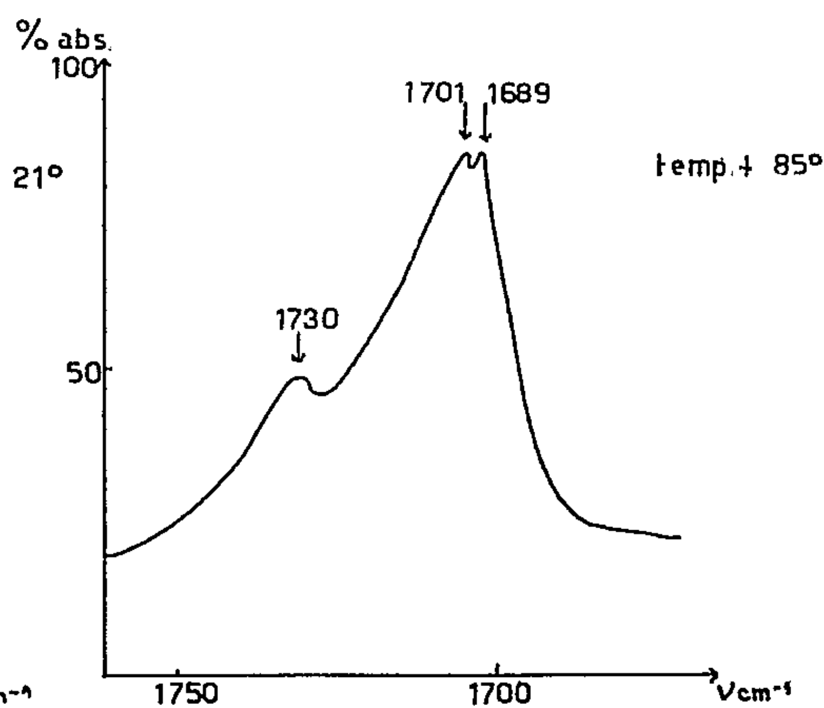


Fig. 2.

Par contre, Allinger ([3]), se basant sur une étude théorique des divers édifices moléculaires pouvant être conçus pour le cyclooctane et la cyclooctanone, conclut à l'existence probable, à température ordinaire, de deux conformations, pour l'un et pour l'autre. Il voit une confirmation de cette hypothèse dans une étude expérimentale portant sur la 5-(4-chlorophényl)-cyclooctanone ([4]).

Nous avons étudié l'influence de la température sur la bande $\nu_{C=O}$ de la cyclooctanone. Il nous semblait, en effet, que, si une élévation de la température devait entraîner l'apparition d'une conformation supplémentaire au sein de la cyclooctanone, cet effet se marquerait, en premier lieu, au niveau de la bande carbonyle, d'extinction très forte.

Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes : spectrophotomètre « Hilger 800 » double faisceau, équipé d'une optique en NaCl, came R_2. Fente : 0,38 mm à 1000 cm^{-1}. Programme de fente, 30. Gain, 10. Amortissement, 4. Cellule pour mesures à températures variables du type préconisé par Mizushima ([5]). Température des mesures : + 85 à — 100° C.

L'échauffement de l'échantillon au-delà de 20° entraîne une modification du contour de la bande carbonyle. Une nouvelle bande apparaît à 1730 cm^{-1} (*fig.* 2), tandis que la bande large en 1701-1689 cm^{-1} reste inchangée.

Ce fait s'interprète le mieux si l'on admet que l'élévation de température favorise l'apparition d'une nouvelle conformation responsable de la bande en 1730 cm^{-1}. Il est en parfait accord avec l'hypothèse de Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch (2) n'excluant pas, dans de telles conditions, l'apparition d'une deuxième conformation de contenu énergétique plus élevé.

Il n'est cependant pas possible d'évaluer la différence d'énergie existant entre les deux conformères, mais l'effet observé est suffisamment important, pour une variation de température de quelques dizaines de degrés, pour pouvoir affirmer que la barrière de potentiel les séparant est basse.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) H. E. Bellis et E. J. Slowinsky, *Spectrochim. Acta*, 1960, p. 1103.

(2) G. Chiurdoglu, Th. Doehaerd et B. Tursch, *Chem. and Indust.*, 1959, p. 1453; *Colloque International de Chimie organique (Problèmes de Stéréochimie)*, Montpellier, septembre 1959.

(3) N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5727.

(4) N. L. Allinger et S. Greenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5733.

(5) S. I. Mizushima, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Academic Press, New-York, 1954, p. 160-161.

(Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, Université de Bruxelles; Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Institut Meurice-Chimie, C. E. R. I. A., Bruxelles.)

GÉOLOGIE. — *Nouvelles données sur la stratigraphie de l'ensemble* Argilloscisti-*Flysch à Helminthoïdes de la Ligurie orientale.* Note de MM. **Giuliano Fierro, Sergio Conti** et **Marcel Lanteaume**, présentée par M. Paul Fallot.

L'étude stratigraphique de l'ensemble *Argilloscisti*-complexe du Flysch à Helminthoïdes, qui avait été abordée précédemment ([1]) dans la partie occidentale du Genovesato jusqu'au méridien de Torriglia, a été étendue vers l'Est.

Un premier ensemble d'observations intéresse les affleurements d'*Argilloscisti* ophiolitifères qui apparaissent d'une part dans la zone qui s'étend de Rovegno au val Graveglia, d'autre part dans le secteur de Porto.

a. Dans le val Graveglia, la série des schistes et calcaires fins (de type *maiolica*) qui, à S. Rocco di Zerli repose sur les ophiolites, est subordonnée à la masse des serpentines du mont Bossea qui la chevauche. Les niveaux calcaires à grain fin renferment *Calpionella alpina*; cette série doit être attribuée au Tithonique-Berriasien.

Plus à l'Ouest, à Castello, les niveaux calcaires à grain fin interstratifiés dans les schistes deviennent plus rares et plus minces. Les bancs calcaires sont fractionnés et donnent lieu au faciès, nommé par Rovereto, *calcari a blocchetti.* Les calcaires renferment ici une microfaune du Valanginien inférieur avec *Calpionellopsis* sp. associé à *Calpionella alpina* et *Stomiosphera minutissima.*

Au Nord, dans la région de Fontanigorda, apparaît près de S. Rocco, un niveau de brèche polygénique constitué par l'inclusion d'éléments calcaires à grain fin dans une pâte ophiolitique. Le ciment de cette brèche devient calcaire vers le Nord-Est; il y apparaît des éléments serpentineux et diabasiques, ainsi que des nodules scoriacés. Cette formation passe à des schistes argileux tendres, pétris de fragments de calcaire à grain fin. C'est pour ce faciès que Rovereto a créé le terme de *scisti farciti.* Ces niveaux étaient, pour Rovereto, des brèches de friction ([2]); notons qu'ils apparaissent toujours dans la zone de contact ou de transition entre les Ophiolites et les *Argilloscisti.*

Dans la région de Casanova-Rovegno, les Ophiolites sont surmontées par des schistes polychromes qui admettent vers le haut des intercalations calcaires à grain fin. Des brèches polygéniques avec ophicalcite apparaissent, soit directement au contact des Ophiolites, soit interstratifiées dans les schistes. Ces brèches ont fourni à hauteur de la cote 831 de la route de Casanova, un élément renfermant *Calpionella alpina, C. elleptica* et *Cadosina* sp. datant le Berriasien. Dans le secteur de Loco, les schistes à niveaux calcaires à grain fin qui surmontent les schistes polychromes

contiennent quelques exemplaires de *Tintinnopsella* sp. qui les datent du Berriasien-Hauterivien.

b. Dans le domaine de Porto, les serpentines et les diabases sont emballées dans les *Argilloscisti.* Les brèches polygéniques apparaissant au contact sont puissantes; elles passent à la périphérie aux *scisti farciti.* Les éléments calcaires de ces formations bréchiques sont recristallisés et n'ont fourni aucune microfaune. Aux environs de Brugneto, des brèches à ophicalcite sont subordonnées à des schistes à nodules scoriacés qui contiennent des éléments calcaires. Ces niveaux correspondent vraisemblablement à ceux de Porto.

Un second ensemble d'observations intéresse la partie sommitale de la formation des *Argilloscisti*; ceux-ci supportent par l'intermédiaire des schistes rouges et verts, la série à Helminthoïdes.

Dans le secteur Gorreto-Ottone, les grès et les brèches diabasiques alternent avec des schistes calcaires qui contiennent de rares Globigérines à cachet crétacé. Les *Argilloscisti* de Cassingheno et Due Ponti sont constitués par des schistes gris sombre à niveaux calcaires, alternant avec des grès calcaires. Les niveaux calcaires ont fourni une microfaune de Globigérines à cachet crétacé. Vers le haut de cette formation apparaissent des niveaux plus marneux qui contiennent une microfaune identique. Les sections équatoriales des Globigérinidés présentent une disposition planispiralée du type *Globigerinella.*

Plus au Nord vers Rovegno, les *Argilloscisti* renferment aussi une microfaune comportant des *Globigerinella.*

Nos observations étendues plus au Sud, dans le domaine du monte Ramaceto, nous conduisent à préciser la position de la série gréseuse du monte Ramaceto et du monte Zatta. L'un d'entre nous (G. F.) a mis en évidence la présence des schistes rouges et verts intercalés stratigraphiquement entre les *Argilloscisti* subordonnés et la série gréseuse. Cette série est constituée par l'alternance de grès et de schistes; les grès sont prévalents au sommet. Les niveaux marnoschisteux ont fourni en lames minces une microfaune à Gumbélines associée à de nombreux spicules de Spongiaires. Les niveaux gréseux sont restés jusqu'à présent stériles. Ainsi, la série gréseuse du monte Ramaceto et du monte Zatta serait l'équivalent de la zone à dominante gréseuse de la formation à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes.

Ces résultats complètent et confirment les données apportées précédemment dans la partie occidentale du Genovesato. Les *Argilloscisti* sont à attribuer pour leur base au moins au Tithonique-Berriasien; pour leur partie moyenne et sommitale au Crétacé moyen. Le passage au Flysch à Helminthoïdes du Crétacé supérieur se fait par l'intermédiaire de la série des schistes rouges et verts caractéristiques. Les couches sus-jacentes à ceux-ci sont essentiellement calcaires et doivent être rapportées à la

à série dominante calcaire des Alpes maritimes franco-italiennes. La présence du faciès gréseux du monte Ramaceto nous conduit à envisager pour la série à Helminthoïdes du Genovesato, les mêmes variations de faciès que celles mises en évidence dans la série des Alpes maritimes franco-italiennes (3).

(1) M. LANTEAUME, P. FALLOT et S. CONTI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1533.
(2) G. ROVERETO, *Mem. Soc. geol. It.*, 1939.
(3) M. LANTEAUME, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, 1957, p. 115.

PÉDOLOGIE. — *Évolution de la matière organique du sol sous l'action de* Lumbricus herculeus *Savigny (Oligochète Lumbricidæ).* Note (*) de Mme **Colette Jeanson-Luusinang**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Lumbricidae assurent l'union de la matière organique et de la matière minérale du sol. Ce phénomène est mis en évidence par une étude quantitative.

Étude expérimentale. — La plupart des études concernant les vers de terre sur l'évolution de la matière organique portent sur le milieu naturel et montrent un enrichissement des déjections par rapport à la terre.

Nous avons mis au point une méthode expérimentale nous permettant d'élever *Lumbricus herculeus* (1) dans un mélange d'horizon d'accumulation (horizon B) d'un sol de limon et de luzerne. Notre but était d'apprécier l'effet de brassage résultant de l'activité des Lumbricidæ. Nous avons choisi cette terre pour sa faible teneur en matière organique (3 de carbone pour 1000 de terre sèche) de sorte que même les faibles variations soient enregistrées.

Les élevages ont duré deux mois. L'activité des animaux s'est manifestée sous deux formes : le creusement d'un réseau de galeries et le rejet de déjections. Après dessiccation rapide, nous avons séparé : les déjections, la paroi des galeries et la masse de terre non travaillée pour les étudier séparément.

L'évolution de la matière organique est suivie par une méthode de fractionnement par densité (2). Après broyage et tamisage de la terre, les débris végétaux à structure organisée non adhérents au sol, appelés matière organique libre restent à la surface des liquides de densité 2, c'est la fraction légère. La matière organique liée (structure colloïdale) intimement fixée à la matière minérale (complexe organominéral) se trouve entraînée avec elle dans le fond, c'est la fraction lourde. La teneur en carbone des fractions est dosée par la méthode d'Anne (1).

Résultats. — L'évolution de la matière organique introduite dans les élevages se traduit par une disparition de la matière organique libre et une fixation de celle-ci sur la fraction minérale.

A l'action des Lumbricidæ s'ajoute celle des micro-organismes. La présence de fermentation se traduit par une structure alvéolaire due aux gaz produits et un changement de couleur de la terre. De teinte ocre à l'origine, la terre devient verdâtre. Cette couleur résulte de la réduction du fer ferrique de l'horizon d'accumulation en fer ferreux, sous l'influence des ferments se développant dans la matière organique introduite, en milieu réducteur à potentiel d'oxydoréduction bas (3).

Les phénomènes de réduction ont lieu dans les témoins sans animaux et dans les élevages au niveau des zones sans galeries. Ceci permet de

distinguer les cas où la matière organique évolue sous une influence microbienne de ceux où elle est transformée par les micro-organismes et les Lumbricidæ (galeries et déjections).

Bilan de la teneur en carbone (en pour-mille de terre sèche).

Carbone des fractions.		État initial.	État final. Fermentations.	Galeries.	Déjections.
1.	C total	7,6	5,3	5,88	5,32
	Pertes	-	– 2,3	– 1,7	– 2,28
2.	C fraction légère	4,9	1,22	0,83	0,73
	Pertes	-	– 3,68	– 4,07	– 4,17
3.	C fraction lourde	2,7	4,11	5,05	4,59
	Gains	-	+ 1,41	+ 2,35	+ 1,89

1° *Effet total.* — Le dosage du carbone total (ligne 1 du tableau) sur l'ensemble de chaque échantillon indique une baisse de la teneur par rapport aux conditions de départ. La tendance à la perte de matière organique pour les zones en fermentations et les déjections apparaît voisine. De 7,6 ‰ la teneur en carbone passe à 5,3. La perte dans les galeries semble moins importante, la teneur en carbone est de 5,8 ‰. Ces nombres indiquent une perte dans tous les cas, mais ne permettent pas de différencier l'action propre des Lumbricidae et celle des fermentations.

2° *Disparition de la matière organique libre.* — Après fractionnement par densité de la matière organique et dosage du carbone sur la fraction lourde CL et la fraction légère Cl, il est possible de séparer nettement l'influence des fermentations et celle de Lumbricidæ. Cette méthode rend possible l'évaluation du passage du carbone sur chaque fraction. Deux phénomènes inverses se produisent : une diminution de la teneur en carbone de la fraction légère, ce qui correspond à une disparition de la matière organique libre et une augmentation de la teneur en carbone de la fraction lourde, ce qui est dû à une fixation de la matière organique sur la partie minérale du sol.

Les pertes de carbone de la fraction légère sont accentuées par l'action des Lumbricidæ (ligne 2 du tableau). Dans les zones de fermentation la perte enregistrée est de 3,68 ‰ (75 % de la teneur de départ) alors que dans les galeries elle devient 4,07 ‰ et dans les déjections 4,17 ‰. Ceci représente 85 % de la teneur en carbone en début d'expérience. L'action des Lumbricidæ a donc pour effet d'accentuer de 10 % la disparition de la matière organique libre.

3° *Augmentation de la matière organique liée.* — La fraction lourde montre une augmentation de la teneur en carbone accentuée également par le travail des animaux (ligne 3 du tableau). Dans le cas des fermentations le gain est de 1,41 ‰, ce qui représente une augmentation de 52 % par rapport à l'état initial. Les galeries avec une fixation de 2,35 ‰ de carbone et les déjections avec 1,89 ‰ font augmenter la teneur en carbone

de 87 et 70 % par rapport à la teneur initiale de la fraction lourde. La variabilité des résultats sur l'ensemble des essais est de ± 1,5 %. Dans ce cas, le travail des vers augmente de 18 à 35 %, la fixation de la matière organique sur la matière minérale du sol.

INTERPRÉTATION. — Le mécanisme général de l'évolution paraît donc être le suivant : la présence de matière organique fraîche dans un milieu humide s'accompagne inévitablement de fermentations, comme cela se produit dans le milieu naturel. Du fait du peu d'aération consécutive à l'humidité élevée, il se forme dans la masse des conditions réductrices qui se manifestent par une coloration verdâtre signalée précédemment.

Dans les zones affectées par le passage des animaux, la circulation de l'air est améliorée, ce que traduit des veines de couleur ocre s'étendant sur 1 cm de chaque côté de la galerie. Ces zones ont donc évolué dans des conditions relativement aérobies. Ceci se manifeste par une augmentation des pertes en carbone dues à une minéralisation plus importante que dans les masses en fermentation.

En ce qui concerne les déjections, la disparition encore plus importante du carbone de la fraction légère est plus complexe à interpréter. De même couleur ocre que les galeries, et rejetées en surface, elles constituent un milieu plus aéré. En outre, la terre est passée dans le tube digestif des animaux qui ont prélevé certaines substances nutritives.

L'évolution de la partie témoin (zone des fermentations) et celle de la partie travaillée par les animaux (galeries et déjections) se sont réalisées de la même manière. En effet, toutes ces terres indiquent une baisse générale de la teneur en carbone total. Ces phénomènes correspondent, par ailleurs, à un fait naturel, la différenciation du milieu par les animaux. Leur interprétation peut être délicate du fait que les conditions physico-chimiques d'oxydoréduction sont différentes selon les zones considérées.

CONCLUSION. — La fixation de la matière organique sur la fraction minérale paraît avoir lieu dans le même sens dans toutes les zones étudiées. La perte en carbone de la fraction légère n'est pas définitive pour le sol. L'action des animaux compense cette perte et permet une fixation d'une quantité moyenne de carbone de 25 % supérieure à celle fixée par les seules fermentations. Tout se passe comme si l'action des Lumbricidæ avait pour effet d'accélérer la transformation des matières organiques initiales (débris végétaux) en une substance voisine de l'humus et de les fixer sur la partie minérale du sol pour former le complexe argilo-humique.

Cette fixation d'une substance colloïdale a pour effet de modifier les propriétés physiques des terres en améliorant leur stabilité structurale ([1]).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) C. JEANSON-LUUSINANG, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3041.

(2) L. TURC, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 427.

(3) R. BETREMIEUX, *Thèse An. Agr.*, 1951, p. 193-295.

(*Laboratoire des sols, C. N. R. A., Versailles.*)

MYCOLOGIE. — *Action de l'anhydride carbonique sur la croissance de* Sporotrichum schenckii. Note (*) de M. **François Mariat**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Sporotrichum schenckii exige le CO_2 pour sa croissance. Le CO_2 indispensable peut être dès l'origine remplacé par un gros inoculum. L'oxaloacétate et l'α-cétoglutarate se montrent aptes à remplacer le CO_2 et à permettre ainsi la croissance du champignon.

En rendant compte de nos premières expériences sur la transformation de la phase mycélienne (M) de *Sporotrichum schenckii* en phase levure (L) nous indiquions le rôle important de l'anhydride carbonique dans le mécanisme de transformation M → L et dans la croissance même de ce champignon pathogène ([1]), ([2]). Reprenant les techniques préconisées par Lwoff et Monod ([3]) nous avons constaté dès cette époque que sans CO_2 on n'obtenait aucune croissance de ce champignon pathogène. *S. schenckii* comme de très nombreux autres micro-organismes exige le CO_2 pour son développement.

Cette Note rapporte brièvement les premiers résultats des expériences réalisées pour essayer d'expliquer le rôle du CO_2 dans la croissance de *S. schenckii.*

Les cultures sont effectuées en fioles d'Erlenmeyer de 200 ml. Un tube de 20 mm de diamètre et de 5 cm de hauteur est soudé au fond de la fiole en son centre. Le milieu de culture liquide de base est le suivant : H_2KPO_4, 0,91 g; HNa_2PO_4, $12H_2O$, 2,38 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,60 g; KCl, 1 g; arginine, 1 g; glucose, 20 g; solution oligodynamique de Berthelot, X gouttes; thiamine, 1.10^{-6}; biotine, 1.10^{-9}; eau distillée, 1000 ml. Les modifications parfois apportées à ce milieu portaient, soit sur une concentration plus réduite des phosphates, soit sur l'emploi de $(NH_4)_2SO_4$ comme source d'azote, soit enfin sur la suppression de la biotine. Les produits à essayer sont stérilisés par la chaleur ou par filtration, et dans ce dernier cas, ajoutés stérilement après autoclavage des fioles.

Dans le diverticule central on ajoute, soit 2 ml de potasse à 20 % (fioles expérimentales), soit 2 ml de KCl à 20 % ou plus simplement 2 ml d'eau (fioles témoins). Le rebord du diverticule est enduit de graisse aux silicones pour éviter que des traces de KOH ne passent dans le milieu.

L'inoculum est toujours constitué de cellules levuriformes récoltées après 3 jours de culture, puis lavées par centrifugation. La richesse de l'inoculum varie suivant les essais. Les nombres donnés indiquent les concentrations réalisées dans les fioles de culture après ensemencement. Les fioles sont bouchées par un bouchon de caoutchouc; quelques fioles témoins restent bouchées au coton. Les fioles ainsi préparées sont agitées à 35° sur un agitateur réciproque à 100 secousses/mn.

Les cultures sont contrôlées chaque jour macroscopiquement. A la fin

des expériences, après des délais de 10 à 14 jours, la croissance est estimée macroscopiquement et microscopiquement et le pH contrôlé. L'examen microscopique permet d'observer la forme des éléments fongiques. Des rétrocultures sont toujours réalisées.

En premier lieu, on ne notait dans des fioles bouchées au caoutchouc aucun développement des cultures (inoculum 10^5 germes/ml) en présence de KOH alors que, sans potasse, donc en présence de CO_2, on obtenait rapidement un développement normal. Si au cours de l'expérience on remplaçait le bouchon de caoutchouc des fioles renfermant la potasse par un bouchon de coton, on obtenait en deux jours des cultures égales aux cultures témoins sans potasse. Des essais effectués par certains auteurs, dont Pine ([4]) avec divers micro-organismes, montrent que fréquemment un gros inoculum peut provoquer le développement normal d'une culture même en présence de potasse. Un gros inoculum apporte, entre autres choses, des éléments normalement fournis par le CO_2 permettant ainsi le départ de la culture. Il en est de même pour *S. schenckii*. En ensemençant les fioles avec un inoculum qui réalise une concentration initiale de 10^4 à 10^5 germes par millilitre de milieu on n'obtient jamais de culture en présence de potasse, alors que le témoin sans potasse donne une croissance abondante en 3 à 4 jours. En revanche, si l'on réalise une concentration d'ensemencement supérieure à 5.10^6 germes/ml on obtient constamment en présence de potasse une croissance égale à celle de la culture témoin sans potasse.

En culture stable au contraire, en présence de KOH, un inoculum de l'ordre de 5.10^4 germes/ml permet en 8 jours une croissance du champignon. Celle-ci est perceptible dès le 3e jour.

On pouvait penser que l'inoculum fort apportait avec lui suffisamment de CO_2 pour permettre le départ de la culture. Mais ceci ne peut être soutenu puisque, un inoculum fort (2.10^7 cellules par millilitre de milieu de culture) dans lequel a barboté un courant d'azote pendant 6 h et qui a ensuite été lavé, permet, en présence de potasse, d'obtenir une culture abondante égale à celle obtenue, en présence ou en l'absence de potasse, avec un inoculum non traité.

On sait que des composés complexes peuvent remplacer le CO_2 et permettre le développement normal de cultures ensemencées avec un inoculum faible en présence de potasse. Les divers essais que nous avons effectués dans ce sens n'ont pas donné de résultats très encourageants. Nous avons essayé en l'absence de CO_2 (KOH et inoculum faible) l'hydrolysat de caséine, l'autolysat de levure, des hydrolysats de cellules de *S. schenckii* et divers extraits de ce champignon. Dans un seul cas, en présence d'autolysat de levure (0,18 mg/ml) nous avons obtenu sans CO_2 une croissance égale à la culture témoin sans potasse; ce résultat n'a pas pu être reproduit. En ajoutant à l'hydrolysat de caséine du sulfure de sodium à la concentration de 1/10 000, nous n'avons pas non plus obtenu de culture en présence de potasse.

Des composés connus comme pouvant éventuellement remplacer partiellement ou totalement le CO_2, comme l'arginine, l'acide glutamique, l'acide aspartique, l'acide succinique par exemple, n'ont pas, dans nos expériences (concentration M/700) provoqué la croissance de *S. schenckii* (inoculum faible : 4.10^4) en présence de potasse.

L'incorporation de CO_2 exogène dans le métabolisme cellulaire pouvant se faire par l'intermédiaire des composés du cycle de Krebs, nous avons incorporé à nos milieux, différents acides organiques impliqués dans ce cycle : acide pyruvique, acide oxaloacétique, acide malique, acide fumarique, acide succinique, acide α-cétoglutarique et acide cis-aconitique. Seuls l'acide oxaloacétique et l'acide α-cétoglutarique ont permis en présence de potasse un développement des cultures ensemencées avec un inoculum faible (6.10^4-8.10^4).

Bien que d'autres voies métaboliques puissent être mises en cause, il semble que dans le cas de *S. schenckii*, le CO_2 puisse être incorporé au niveau du cycle des acides tricarboxyliques. Nous avons en effet montré précédemment que dans la transformation mycélium → levure de *S. schenckii* le CO_2 pouvait être remplacé avec succès par l'hydrolysat de caséine riche en métabolites hétérocarboxyliques, ou par divers acides aminés dont, en particulier, l'arginine ([2]); ceci est en faveur de l'intervention du cycle de Krebs. Les résultats obtenus avec l'acide oxaloacétique et avec l'acide α-cétoglutarique peuvent étayer cette hypothèse. Il faut cependant se souvenir que l'acide oxaloacétique se décarboxyle avec facilité et peut donc agir de tout autre façon. L'activité de l'acide α-cétoglutarique paraît plus probante.

En résumé, *S. schenckii* exige le CO_2 pour croître, en particulier sous forme levure. En présence de KOH, une croissance normale est obtenue si l'on part d'un gros inoculum. Pour la phase filamenteuse en culture stable, une moindre quantité de CO_2 semble indispensable. Les premières expériences réalisées montrent que l'on peut substituer au CO_2 l'acide oxaloacétique (mais celui-ci se décarboxyle facilement et son action peut être faussement interprétée) et l'acide α-cétoglutarique. Il ne nous a pas été possible, dans les conditions de nos expériences, de remplacer le CO_2 par des composés complexes ou par divers di-acides aminés ou non aminés. D'autres composés hétérocarboxyliques doivent être impliqués dans le métabolisme de *S. schenckii*, c'est ce que des essais en cours tendent à montrer.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) F. Mariat et E. Drouhet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2554.
(2) E. Drouhet et F. Mariat, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 506.
(3) A. Lwoff et J. Monod, *Ann. Inst. Pasteur*, 73, 1947, p. 323.
(4) L. Pine, *J. Bact.*, 68, 1954, p. 671.

(*Service de Mycologie et de Physiologie végétale de l'Institut Pasteur.*)

ENTOMOLOGIE. — *Sur quelques particularités de la structure du cerveau chez* Anacanthotermes ochraceus *Burmeister* (*Isoptère*). Note de (*) M. **Habib Zuberi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Anacanthotermes ochraceus Burmeister appartient à la famille des Hodotermitidæ. Il est assez primitif quant à son organisation générale. Ainsi ses larves, qui vont récolter leurs aliments dans la nature, sont pourvues d'yeux composés normalement développés, les soldats en possèdent également. La biologie de ce Termite est actuellement étudiée par Mlle Clément [1].

Il n'existe pas de différence de taille très appréciable entre les sexués et les ouvriers. Les uns et les autres se différencient extérieurement par la pigmentation de la cuticule et des yeux composés, plus foncée chez les sexués. Par contre, en ce qui concerne le cerveau, nous avons observé des différences marquées dans le développement des lobes optiques.

Avant d'envisager les différences affectant le cerveau des diverses castes de cette espèce (différences intra-spécifiques), nous comparerons la morphologie du cerveau de ce termite à celle des autres espèces que nous avons eu l'occasion d'étudier [Zuberi [2]] (différences inter-spécifiques). Nous laisserons de côté l'étude détaillée de la structure du cerveau, qui correspond à la description de Thompson [3], Hanström [4] et Zuberi [2], et traiterons seulement des particularités propres à cette espèce.

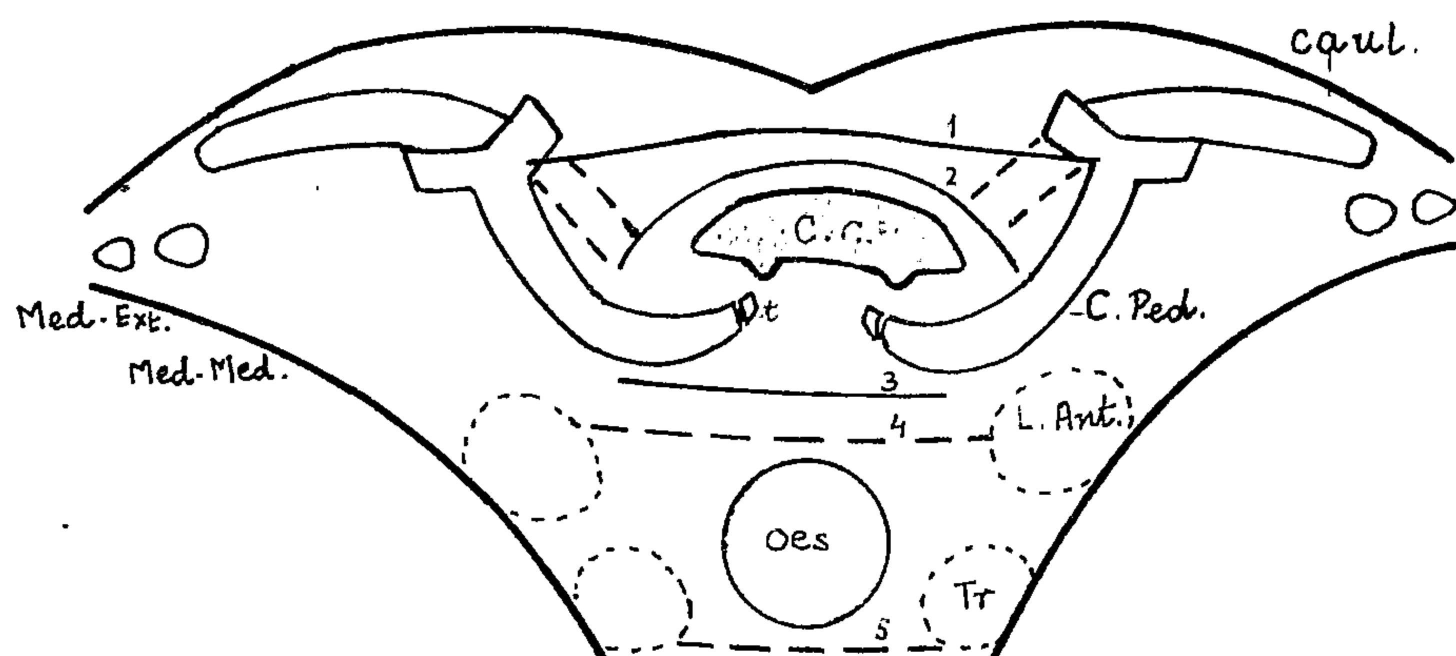
Le protocérébron comprend les parties habituelles : corps pédonculés avec les calices et les racines, corps central et lobes optiques. De deux calices étroitement accolés sont issus des pedonculii. De ceux-ci partent des racines antérieures ou cauliculi et des racines postérieures. Les racines postérieures se dirigent vers le corps central décrivant devant lui une courbe en forme de genou, passent derrière lui et se perdent au niveau de la pars-intercerebralis. Chez *Anacanthotermes*, chaque racine postérieure est pourvue, à son extrémité, près du corps central, d'une petite portion nettement détachée et bien visible (*fig.*); nous l'appellerons tubercule de la racine postérieure.

De tels tubercules n'existent chez aucune des autres espèces des termites dont nous avons étudié le cerveau : *Mastotermes darwiniensis* Froggatt (inédit), *Microcerotermes edentatus* Wasmann (inédit), *Bellicositermes natallensis* Haviland (inédit), *Ancistrotermes latinotus* Silvestri, *A. crucifer* Sjöstedt [Zuberi [2a]] et *Trinervitermes tchadensis* Sjöstedt [Zuberi [2b]].

Chez *Reticulitermes flavipes* Kollar, Thompson [3] a décrit les tubercules des racines postérieures; mais ces tubercules, d'après elle, sont attachés au corps central et sont confondus avec les tubercules de celui-ci. Chez *Anacanthotermes ochraceus*, nous avons vu que les tubercules des racines postérieures sont différents et très distincts de ceux du corps central. Dans cette espèce, en effet, comme chez toutes les autres énumérées

ci-avant, le corps central possède ses propres tubercules, totalement séparés des racines postérieures (*fig.*). Comme nous l'avons déjà indiqué, les racines postérieures sont privées de ces tubercules chez toutes les autres espèces.

Hanström (1930), chez *Termopsis nevadensis*, a également décrit les tubercules du corps central mais n'a mentionné les tubercules des racines postérieures ni chez cette espèce, ni chez *Mastotermes darwiniensis* dont il parle brièvement dans son travail de 1940.



Caul., cauliculus ou racine antérieure. *C. C.*, corps central avec ses tubercules. *C. Ped.*, corps pédonculé. *L. Ant.*, lobe antennaire. *Med. Ext.*, Medulla externa. *Med. Med.*, medulla media. *Oes.*, œsophage. *t.*, tubercule de la racine postérieure. *Tr.*, lobe tritocérébral. 1, commissure cérébrale supérieure; 2, commissure cérébrale antérieure en forme d'un U renversé (∩); 3, commissure ventrale; 4, commissure antennaire; 5, commissure tritocérébrale.

Donc, la présence des tubercules sur les racines postérieures bien distincts de ceux du corps central, est très particulière à l'espèce *Anacanthotermes ochraceus*. Ces tubercules existent chez les sexués aussi bien que chez les ouvriers.

Les racines antérieures ou cauliculi, partant de l'extrémité postérieure du pedonculus, se dirigent dorsolatéralement au-dessus des globuli atteignant presque la paroi du névrilemme. Chez les autres espèces, l'extrémité de ces racines se recourbe plus ou moins vers l'arrière [Zuberi ([2a])], tandis que chez *Anacanthotermes*, elle reste à peu près droite. Ces racines montrent une tendance très faible à se recourber chez les sexués; chez les ouvriers, elles sont plus droites.

Dans les lobes optiques, on remarque des différences intéressantes. Chez les ouvriers, il n'y a que deux lobes optiques au lieu de trois. Le troisième ou *medulla interna* est extrêmement réduit et presque indistinct de la masse protocérébrale. Dans quelques coupes, nous avons pu voir une portion très réduite de la masse protocérébrale, dans une position correspondant à celle de la *medulla interna*. Chez les sexués d'*Anacanthotermes*, cependant, on voit les trois lobes optiques mais la *medulla interna* est

beaucoup plus petite. Chez les sexués de toutes les autres espèces, on observe toujours les trois lobes optiques, quoique la *medulla interna* soit toujours la plus petite et attachée à la masse protocérébrale.

Chez la reine d'*Ancistrotermes*, nous avions aussi observé une réduction des lobes optiques. Mais, chez elle, c'est la *medulla externa*, ainsi que les nerfs optiques, qui sont dégénérés; la *medulla media* et la *medulla interna* sont moins réduites. En outre, nous n'avons pu observer chez les ouvriers d'*Anacanthotermes* le faisceau nerveux qui, chez l'*Ancistrotermes* [Zuberi ([2a])], relie la *medulla interna* aux glomeruli antennaires. Mais cette connexion nerveuse est discernable chez les sexués.

L'analyse quantitative nous a montré que les lobes optiques sont plus développés chez les sexués que chez les ouvriers. Cette analyse fut effectuée de la façon suivante : les mesures, réalisées à l'aide d'un micromètre oculaire, concernent toujours les dimensions maximales des lobes optiques, et leur taille est rapportée à celle du cerveau. Les valeurs ainsi obtenues nous ont permis de voir que ces lobes sont plus développés chez les sexués.

Le deutocérébron est d'un type banal et ne présente aucune modification.

Les lobes tritocérébraux sont situés un peu plus bas que d'habitude, du côté ventro-latéral de l'œsophage. Il en résulte que la commissure tritocérébrale est plus ou moins droite au lieu d'être courbée.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) G. Clément, *Bull. soc. Ent. Fr.*, 61, 1956.
(2) H. A. Zuberi : *a. Comptes rendus*, 248, 1959, p. 288; *b. Ibid.*, 248, 1959, p. 3341.
(3) C. B. Thompson : *a. J. Comp. Neur.*, 23, 1913; *b. Ibid.*, 26, 1916.
(4) Hanström : *a. Z. Morph. u. Okol.*, 19, 1930; *b. Kungl. Sv. vet. Akad.*, 18; n° 8, 1940.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Le 2-désoxy-D-glucose et le développement de l'œuf de l'Oursin.* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le 2-désoxy-D-glucose inhibe le développement de l'œuf de *Paracentrotus lividus*. La gastrulation est plus sensible que la segmentation à l'action inhibitrice du 2-désoxy-D-glucose. Le glucose renverse les effets du 2-désoxy-D-glucose sur le développement.

Le 2-désoxy-D-glucose, un agent analogue du glucose, inhibe la fermentation de la levure et de différents tissus normaux et cancéreux. Le blocage primaire du métabolisme glucidique se produit au niveau de la phosphohexoisomérase, enzyme catalysant la transformation du glucose-6-phosphate en fructose-6-phosphate. Le 2-désoxy-D-glucose-6-phosphate formé au cours de la phosphorylation du 2-désoxy-D-glucose inhiberait de manière compétitive la formation des cétoses à partir du glucose-6-phosphate ([1]), ([2]).

L'étude du métabolisme des glucides dans les œufs d'Oursin de différentes espèces a conduit à admettre l'existence d'un système glycolytique et respiratoire analogue à celui de la levure et du muscle ([3]), ([4]). La phosphohexoisomérase a en effet été identifiée et la glycolyse des intermédiaires du métabolisme du glucose et du fructose a été mise en évidence chez l'Oursin.

Dans cette Note, nous étudierons le développement des œufs de l'Oursin *Paracentrotus lividus* cultivés en présence de 2-désoxy-D-glucose, utilisé seul à différentes concentrations ou en association avec du glucose ou des intermédiaires du métabolisme glucidique tels que le glucose-6-phosphate et l'acide pyruvique. L'étude de ces associations a pour but de rechercher l'aptitude de ces métabolites à renverser les effets du 2-désoxy-D-glucose sur le développement.

Les œufs sont mis 30 mn après la fécondation dans les solutions de 2-désoxy-D-glucose. Ils sont cultivés à la température du laboratoire. Aux concentrations M/10 et M/20 la segmentation est ralentie dès les premiers stades et le développement s'arrête au stade morula. Pour les concentrations M/50 à M/200, la segmentation procède à la même vitesse que chez les témoins, mais le développement s'arrête au stade blastula. Il s'agit dans les solutions M/50 de blastulas encore très jeunes à parois épaisses. Dans les solutions M/100 et M/200 les blastulas sont proches de la gastrulation mais celle-ci n'est que très rarement ébauchée. Le report de ces embryons dans l'eau de mer normale après un traitement de 20 à 24 h n'améliore pas leur développement. Dans les solutions M/1000 la gastrulation s'effectue bien que fortement retardée, mais le stade pluteus n'est pas atteint. La gastrulation se montre donc plus sensible que la

segmentation à l'action inhibitrice du 2-désoxy-D-glucose. On sait depuis les expériences de Lindahl ([5]) que le métabolisme glucidique s'intensifie au cours du développement normal. La gastrulation notamment est marquée par une augmentation nette de la consommation d'oxygène. Ce phénomène rendrait compte de l'augmentation de la sensibilité aux effets du 2-désoxy-D-glucose avec la progression du développement.

Nous examinerons maintenant les cultures contenant du 2-désoxy-D-glucose en association avec le glucose, le glucose-6-phosphate et le pyruvate de sodium. Les concentrations en 2-désoxy-D-glucose sont M/100 et M/200. A cette concentration le 2-désoxy-D-glucose seul arrête le développement au stade blastula. Les concentrations du glucose et des autres substrats ont été variées, passant de M/100 à M/10. Le glucose-6-phosphate utilisé à une concentration double de celle du 2-désoxy-D-glucose ne modifie pas l'inhibition provoquée par le 2-désoxy-D-glucose. Lorsque sa concentration atteint 10 à 20 fois celle du 2-désoxy-D-glucose le développement n'est pas amélioré, mais la lyse des embryons est retardée par rapport aux témoins cultivés en présence de 2-désoxy-D-glucose seul. Le pyruvate de sodium donne des résultats analogues; la lyse des embryons est différée lorsque la concentration en pyruvate atteint 5 à 10 fois celle du 2-désoxy-D-glucose. Le glucose n'exerce pas d'effet protecteur lorsqu'il est utilisé à la même concentration que le 2-désoxy-D-glucose. La lyse des embryons est différée, sans que le développement des blastulas s'améliore, lorsque la concentration en glucose est le double de celle du 2-désoxy-D-glucose. Avec l'augmentation de la concentration en glucose l'effet protecteur s'intensifie et le développement progresse. C'est ainsi que la gastrulation est ébauchée avec une concentration en glucose égale au quintuple de celle du 2-désoxy-D-glucose. Des gastrulas assymétriques sont formées et le stade prismatique est atteint lorsque la concentration en glucose est respectivement 10 et 20 fois celle du 2-désoxy-D-glucose.

Cet effet protecteur du glucose peut être rapproché des observations de Kipnis et Cori ([6]) sur le diaphragme de rat, montrant que l'addition de glucose au milieu protège ce muscle contre les effets inhibiteurs du 2-désoxy-D-glucose. Le glucose agirait en inhibant la pénétration intracellulaire et la phosphorylation du 2-désoxy-D-glucose.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) A. Sols et R. K. Crane, *J. Biol. Chem.*, 210, 1954, p. 581.

(2) A. N. Wick, D. R. Drury, H. I. Nakada et J. B. Wolfe, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 963.

(3) K. W. Cleland et Lord Rothschild, *J. Exp. Biol.*, 29, 1952, p. 285-416.

(4) M. Ycas, *J. Exp. Biol.*, 31, 1954, p. 208.

(5) P. E. Lindahl, *Z. vergl. Physiol.*, 27, 1939, p. 233.

(6) D. M. Kipnis et C. F. Cori, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 171.

BIOLOGIE. — *Le développement de la gonade larvaire de* Galleria mellonella *(Linné) après transplantation ou ligature de la larve.* Note (*) de M. **Théodore Lender** et Mlle **Jacqueline Duveau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le développement des gonades larvaires des deux sexes de *Galleria mellonella* est accéléré après transplantation de ces organes dans une chenille à la veille de la nymphose. Les ébauches les plus jeunes subissent la plus forte accélération.

Le développement des glandes génitales des larves de Lépidoptères a été étudié par de nombreux auteurs. Chez *Lymantria*, Kopec (1911) (1) a montré que des gonades transplantées se différencient normalement si elles ont atteint un certain stade de développement. Fukuda (1939) (2) constate qu'un ovaire de chenille de dernier âge de *Platysamia*, greffé sur une pupe, subit une accélération du développement. Nous avons repris l'étude des gonades larvaires transplantées pour contrôler dans les deux sexes de *Galleria mellonella* les conditions de cette accélération.

Dans nos élevages, *Galleria mellonella* subit cinq à six mues. Les gonades ont été prélevées au début des différents stades larvaires et transplantées dans l'abdomen de chenilles de dernier âge à la veille de la nymphose. Le lendemain de la mue imaginale du porte-greffe, les gonades greffées et les gonades de l'hôte sont prélevées, puis étudiées histologiquement. Les gonades greffées sont comparées à des gonades témoins de même âge qui ont suivi une évolution normale.

L'examen d'animaux opérés à blanc montre que le traumatisme opératoire est sans effet sur l'évolution des gonades. 198 greffons ont été implantés, 112 chenilles opérées se sont métamorphosées et 59 greffons ont été retrouvés.

Les résultats numériques sont consignés dans le tableau I.

Sexe de l'hôte.	Greffon de dernier âge. ♂.	♀.	Greffon de 3e âge. ♂.	♀.	Greffon de 2e âge. ♂.	♀.	Greffon de 1er âge. ♂.	♀.
♂	8	7	3	2	3	1	2	1
♀	7	13	2	3	2	1	2	2
Total....	35		10		7		7	

Les gonades transplantées se différencient suivant leur sexe d'origine. Le sexe des gonades et du tractus génital de l'hôte n'est pas non plus influencé par le greffon. Mais on constate que la différenciation des gonades implantées subit une accélération quel que soit le sexe de l'hôte.

1. Les gonades des chenilles de dernier âge transplantées sont bien développées et sont aisément identifiables à la dissection de l'hôte devenu

imago. Le greffon mâle est semblable au testicule de l'imago, tant par la taille et la forme, que par la structure et l'état d'évolution des gamètes. Le greffon femelle est formé d'ovarioles qui présentent tous les stades de la vitellogenèse et contiennent des oocytes aussi grands que ceux de l'ovaire à maturité. La taille du greffon est plus petite que celle de l'ovaire de l'imago. Le testicule des larves de fin de dernier âge contenant déjà des spermatozoïdes, seule l'accélération du développement de l'ovaire est ici évidente et confirme le résultat que Fukuda a obtenu sur *Platysamia*.

2. Les glandes génitales, prélevées sur des chenilles de 2e et 3e âge, se développent de façon importante après leur transplantation dans un hôte qui va se nymphoser. Les gonades mâles des témoins ne contiennent pas de spermatozoïdes, tandis que les gonades transplantées acquièrent une structure identique à celle des testicules de l'imago. Les gonades femelles témoins sont dépourvues d'organisation folliculaire et la vitellogenèse n'a pas débuté. Au contraire, les gonades femelles transplantées ont la structure de l'ovaire adulte, la vitellogenèse est active et des oocytes mûrs sont souvent identifiables.

3. La reprise des transplants prélevés sur les chenilles de 1er âge, tout en étant difficile, est cependant possible et les résultats obtenus sont comparables à ceux donnés plus haut. Le greffon mâle n'acquiert pas la taille ni la forme du testicule de l'imago, mais contient des cellules sexuelles ayant effectué une spermatogenèse et une spermiogenèse complètes jusqu'au stade de spermatozoïde. Le testicule des témoins ne contient que des spermatogonies et des cellules sexuelles à noyau en prophase de 1re division de maturation.

Le greffon femelle a subi également un grand accroissement; il présente l'organisation caractéristique en follicule avec les diverses étapes de la vitellogenèse sans toutefois posséder d'oocytes à maturité. Dans certaines expériences, seuls les gonoductes sont identifiables.

L'implantation d'une gonade larvaire dans une chenille qui va se nymphoser est donc suivie d'une accélération du développement du greffon.

Les facteurs responsables de cette accélération sont de nature humorale.

On pose une ligature entre le thorax et l'abdomen d'une chenille de dernier âge qui a cessé de s'alimenter. L'abdomen de ces chenilles reste à l'état larvaire. Les gonades sont examinées quand les témoins sans ligature se sont transformés en imago. 24 chenilles ont été ligaturées. 13 femelles et 6 mâles ont survécu. Les gonades des chenilles ligaturées gardent la taille et la forme des glandes génitales larvaires. A l'examen histologique la gonade femelle est comparable à un ovaire de chenille de dernier âge. Son développement est stoppé et il n'y a pas trace de vitellogenèse. La gonade mâle contient des spermatogonies et des cellules en prophase de 1re division de maturation qui paraissent normales à côté de nombreux noyaux pycnotiques et de paquets de spermatozoïdes en dégénérescence. Les mêmes observations ont été faites par Schmidt et Williams (1953) (3)

sur le testicule des pupes en diapause de *Platysamia cecropia* dont le milieu intérieur ne contient pas d'hormone de mue. D'après ces auteurs, cette hormone serait nécessaire à la différenciation du testicule en diapause cultivé *in vitro* en présence d'hémolymphe de pupe en voie de métamorphose.

Conclusion. — Le développement des gonades larvaires des deux sexes de *Galleria mellonella* est accéléré lorsque ces organes, même prélevés sur une chenille à l'éclosion, sont soumis à l'action humorale de la nymphe. Cette accélération est d'autant plus importante que les gonades sont plus jeunes. Le milieu humoral de la nymphe contient donc, dans les deux sexes, des substances nécessaires à la différenciation des gonades.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) S. KOPEC, *Arch. f. Entw. Mech.*, 33, 1911, p. 1-116.
(2) S. FUKUDA, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 15, 1939, p. 19-21.
(3) E. L. SCHMIDT et C. M. WILLIAMS, *Biol. Bull.*, 105, 1953, p. 174-187.

(*Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Laboratoire de Biologie Animale, S P. C. N.*)

BIOLOGIE. — *Poids et délai de survie des larves nouveau-nées chez les Acridiens migrateurs. Données chimiques.* Note (*) de MM. **Robert E. Blackith** et **Frédéric O. Albrecht**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que le délai de survie des larves maintenues à jeun est directement proportionnel à leur poids à l'éclosion. On sait, d'autre part, que ce poids est conditionné par la densité d'élevage des parents (2).

La comparaison des larves issues de parents maintenus isolés d'une part, de parents groupés d'autre part, ne montre, malgré une différence nette des valeurs absolues, pas de différence notable de la teneur relative en eau (80 % du poids vif environ), mais cette différence devient considérable lorsqu'on met en parallèle, chez *Schistocerca* et *Nomadacris*, les larves de poids différents issues d'une *même* oothèque. En effet, pour ces dernières, la teneur relative en eau est directement proportionnelle au poids. L'importance de ce fait apparaît lorsqu'on tient compte de la perte d'eau « critique » qui entraîne la mort des larves (63 % environ chez *Nomadacris*). Chez cette dernière espèce, la teneur en eau des larves les plus lourdes est de 84 %, celle des plus légères de 74 %, d'où la possibilité pour les larves de poids élevé d'une perte d'eau double de celle des autres avant la mort.

C'est le mécanisme de la régulation hydrique qui fournit l'explication du rapport entre le poids et le délai de survie des larves nouveau-nées.

On sait que chez les Insectes aquatiques la protéolyse accroît la pression osmotique de l'hémolymphe (3), (4). Lors de la ponte en terre humide, un tel mécanisme permet aux embryons d'Insectes de ne pas être noyés dans le liquide amniotique (5), (6). A côté de la concentration élevée en aminoacides chez la larve de Criquet à l'éclosion, le clivage à peu près complet des protides de l'hémolymphe au cours de la déshydratation lente (jeûne) ou rapide (traitement de la cuticule par un abrasif) complète de façon appréciable l'élévation du pouvoir osmotique de l'hémolymphe.

Données analytiques sur les larves nouveau-nées de Locusta migratoria migratorioides *(R. et F.) grégaires ou solitaires; pourcentages rapportés au poids sec des insectes.*

	Poids				Protéines		
	total (mg).	sec (mg).	Lipides (%).	Aminoacides libres (%).	de l'hæmolymphe (%).	tissulaires (%).	Chitine (%).
Solitaires......	11,55	1,90	0,72	21,72	11,18	56,59	9,79
Grégaires......	20,98	3,88	3,36	33,61	8,89	47,46	6,68

C'est ainsi que chez *Locusta*, où le poids sec de l'hémolymphe (y compris les protides) est à l'éclosion de 33 % chez les larves d'origine solitaire, de 43 % chez celles d'origine grégaire, la teneur en aminoacides passe

de 22 à 29 % du poids sec chez les premières, de 34 à 40 % chez les secondes, entre l'éclosion et la mort par déshydratation.

Le tréhalose est le glucide le plus abondant chez le Criquet adulte (7); chez les trois espèces étudiées ici, la larve à l'éclosion n'en contient, d'après les données communiquées par M. Howden, que quelque 50 μg, les autres glucides n'étant représentés que par des traces.

D'autre part, l'étude de la consommation d'oxygène a montré à M. Howden l'absence de différences nettes suivant le sexe, la phase et l'alimentation des larves; le coefficient respiratoire est bas (0,7).

Ces données permettent d'exclure l'éventualité d'une participation importante du glycogène au processus métabolique; en effet, les méthodes chimiques et chromatographiques mises en œuvre en montrent l'absence chez les larves à l'éclosion. Il y a donc lieu de penser que la dégradation des protides de l'hémolymphe interviendrait non seulement dans l'équilibre hydrique des larves mais aussi dans la couverture de leurs besoins énergétiques.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) F. O. ALBRECHT et R. E. BLACKITH, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3388.
(2) F. O. ALBRECHT, *J. agric. trop. Bot. appl.*, 2, 1955, p. 109.
(3) V. B. WIGGLESWORTH, *J. exp. Biol.*, 15, 1938, p. 235.
(4) L. C. BEADLE et J. SHAW, *J. exp. Biol.*, 27, 1950, p. 96.
(5) R. LAUGHLIN, *J. exp. Biol.*, 34, 1957, p. 226.
(6) W. A. TEPPERT, *Thèses*, Université d'Iowa, 1958.
(7) G. HOWDEN et B. A. KILBY, *Chem. et Ind.*, 1956, p. 1453.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparée des lipides du bacille* Proteus *et d'une souche stable de formes* L *qui en dérive.* Note de (*) M. **Gérard Rebel**, Mlles **Anne-Marie Bader**, **Monique Sensenbrenner** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

La teneur en lipides des formes L (F. L.) est deux fois plus élevée que celle du *Proteus*. On note également un changement dans la répartition des lipides contenus dans les F. L. : accroissement du taux relatif du cholestérol et des phosphatides et diminution de celui des glycolipides.

Poursuivant nos recherches sur la constitution et le métabolisme du bacille *Proteus* et d'une forme L (F. L.) qui en dérive (1) à (4), nous avons analysé la répartition des lipides dans ces deux formes de micro-organismes. Les données concernant les lipides des F. L. se limitent à des déterminations des lipides totaux (5) et du phosphore lipidique (6) et à la démonstration de la présence de cholestérol (7), (8).

Nos essais ont porté sur des cultures de *Proteus Morganii* (P 18) et sur une souche L stable qui en dérive, souche de Tulasne. Les micro-organismes étaient cultivés en suspension dans un milieu hypertonique selon une technique mise au point par l'un de nous (9). La répartition des lipides a été étudiée sur le *Proteus* comme sur les F. L. en phase stationnaire. Des essais cinétiques préalables nous ont permis de considérer les cultures de *Proteus* de 18 h et celles des F. L. de 48 h comme correspondant à des situations de croissance comparable.

Après lyophilisation, les lipides sont extraits des microorganismes par la méthode de J. Folch, M. Lees et G. H. S. Stanley (10) et fractionnés sur colonne de silice par la technique de J. Hirsch et E. Ahrens (11) jointe aux microméthodes mises au point par G. Philipps (12).

Nous avons tout d'abord constaté que la teneur en lipides à diverses phases de la croissance oscille pour les *Proteus* entre 7 et 8 % du poids sec alors que pour les F. L. jusqu'à la phase stationnaire comprise, on trouve 14 à 16 %. Ainsi par unité de poids sec, la quantité de lipides est dans les F. L. deux fois plus élevée que dans le bacille. La différence est pourtant bien moins accusée que celle signalée antérieurement par Vendrely et Tulasne (5). On peut se demander si les valeurs très fortes rapportées par ces auteurs n'étaient pas dues aux conditions de culture des F. L.

En faisant suivre la chromatographie sur colonne et sur papier silicé (13) par l'électrophorèse sur papier des composés élués ou des produits d'hydrolyse acide ou alcaline, nous avons pu identifier sept fractions : du cholestérol libre et estérifié, des mono-, di- et triglycérides, des glycolipides et des phosphatides. L'analyse des produits d'hydrolyse de ces derniers ainsi que le spectre infrarouge a permis de conclure qu'il s'agit de céphaline.

Nous n'avons relevé ni par les méthodes chimiques classiques, ni par l'analyse spectrale l'existence de phosphatides à choline. Les céphalines sont constituées essentiellement par de la phosphatidyléthanolamine avec peut-être une petite quantité de phosphatidylsérine.

Voici un tableau résumant les valeurs numériques.

Fractions.	Bactéries normales.	Formes L.
Lipides neutres (mono, di- et triglycérides).....	5,5	4,5
Cholestérol libre..................................	1,0	6,5
Phosphatides totaux..........................	71,5	77,0
Glycolipides..................................	11,5	8,5

Les valeurs sont exprimées en pour-cent des lipides totaux.

Il est évident que compte tenu de l'accroissement de la teneur en lipides, on trouve chez les F. L. par unité de poids sec une augmentation de toutes les fractions isolées. Nos valeurs révèlent cependant une différence nette dans la répartition de ces fractions. Elle intéresse surtout le cholestérol et les glycolipides. Pour ces derniers, il convient encore de préciser dans quelle mesure l'absence de la paroi bactérienne en est responsable. Par contre, en ce qui concerne le cholestérol, il pourrait s'agir d'une modification caractérisant les F. L. Nous avons noté au cours d'expériences préliminaires une augmentation très nette du cholestérol lorsqu'on cultive les F. L. dans un milieu enrichi en ce composé ou en son ester stéarique.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) P. MANDEL et M. SENSENBRENNER, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 642.
(2) P. MANDEL, F. FEO, M. SENSENBRENNER et T. TERRANOVA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 315.
(3) P. MANDEL, T. TERRANOVA, M. SENSENBRENNER et F. FEO, *Nature*, 183, 1959, p. 194.
(4) P. MANDEL, M. SENSENBRENNER, T. TERRANOVA, P. DE GREGORIO et A. M. BADER, *Nature*, 184, 1959, p. 566.
(5) R. VENDRELY et R. TULASNE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 785.
(6) O. KANDLER, C. ZEHENDER et J. MULLER *Arch. Mikrobiol.*, 24, 1956, p. 219.
(7) S. PARTRIDGE et E. KLIENEBERGER, *J. Pathol. Bacteriol.*, 52, 1941, p. 219.
(8) G. EDWARD, *J. Gen. Microbiol.*, 8, 1953, p. 256.
(9) P. MANDEL, T. TERRANOVA et M. SENSENBRENNER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1469.
(10) *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 497.
(11) *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 213.
(12) *Biochem. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 594.
(13) R. O. BRADY et G. KOVAL, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 26.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'un nouvel acide mycolique : l'acide nocardique, à partir d'une souche de* Nocardia asteroïdes. Note (*) de

M. **Georges Michel**, Mlle **Claudette Bordet** et M. **Edgar Lederer**,

présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons isolé d'une souche de *Nocardia asteroïdes* un mélange de deux acides homologues que nous appelons *acides nocardiques* (I et II). Leur structure d'acide mycolique a été démontrée, ainsi que l'existence de deux doubles liaisons. Nous proposons pour ces acides la formule $C_{50}H_{96}O_3 \pm 3\ CH_2$ et les structures (I) et (II).

Dans une précédente Communication ([1]), nous avons donné quelques indications sur les lipides de l'Actinomycète *Nocardia asteroïdes* ([2]). L'extrait éthéro-alcoolique (37,2 % du poids sec du mycélium) est constitué en majeure partie de graisses solubles dans l'acétone à froid (82 %) ([3]). Ces graisses renferment 25 % d'acides libres qu'on peut extraire par une solution aqueuse de potasse *N*.

Propriétés et isolement de l'acide nocardique. — Le mélange d'acides libres a été fractionné par la méthode des sels de plomb. Les acides à sels de plomb insolubles dans l'alcool bouillant constituent 38,5 % des acides totaux. Ils sont estérifiés par le diazométhane et les esters sont chromatographiés sur alumine d'activité II.

La fraction éluée par le mélange éther-benzène (1 : 1) et par le benzène se présente sous l'aspect d'une substance incolore, semi-liquide à la température ordinaire, $[\alpha]_D + 6^\circ \pm 1^\circ$ ($CHCl_3$) [$C_{51}H_{98}O_3$, calculé %, C 80,67; H 13,01; OCH_3 4,08; P. M. 759; trouvé %, C 80,75, 80,65; H 12,85, 12,95; OCH_3 3,92, 3,97; P. M. (Rast) 840].

Le spectre infrarouge de cet ester méthylique présente des bandes d'absorption à 2,86 μ (OH); 3,48, 6,84 μ (CH_2); 5,82, 7,90, 8,37, 8,57 μ (ester); 6,06 μ ($\rangle C{=}C\langle$).

La saponification donne un acide ayant la même apparence physique que l'ester [$C_{50}H_{96}O_3$, calculé %, C 80,57; H 12,98; P. M. 745; trouvé %, C 80,90; H 12,65; P. M. (titrage) 761].

Nous proposons pour cette substance le nom d'*acide nocardique.*

Mise en évidence de deux doubles liaisons. — L'hydrogénation quantitative de l'ester méthylique en présence d'oxyde de platine indique la fixation de deux molécules d'hydrogène (calculé pour deux doubles liaisons : 10,4 μl H_2; trouvé : 10,9 μl H_2). Après recristallisation dans le méthanol on obtient des cristaux incolores : F 64°, $[\alpha]_D + 5^\circ \pm 1^\circ$ ($CHCl_3$) ($C_{51}H_{102}O_3$, calculé %, C 80,30; H 13,38; OCH_3 4,09; trouvé %, C 80,07; H 13,15; OCH_3 3,76).

La saponification donne l'*acide tétrahydronocardique*, F 78-82° [$C_{50}H_{100}O_3$, calculé %, C 80,20; H 13,37; P. M. 749; trouvé %, C 80,23; H 13,35;

P. M. (titrage) 760]. Les deux doubles liaisons de l'acide nocardique sont isolées puisque son spectre ultraviolet ne présente pas d'absorption notable.

Mise en évidence d'une fonction alcool. — L'acétylation du nocardate de méthyle par l'anhydride acétique en milieu pyridinique donne le dérivé acétylé. [$C_{53}H_{100}O_4$, calculé %, C 79,5; H 12,5; OCH_3 3,86; $CH_3(CO)$ 1,88; trouvé %, C 80,3; 79,58; H 12,6, 12,30; OCH_3 3,78; $CH_3(CO)$ 2,6]. Le spectre infrarouge de ce composé présente la bande acétyle à 8,09 μ et ne montre plus de bande OH.

La déshydratation du nocardate de méthyle en milieu pyridinique et en présence de chlorure de *p*-toluène sulfonyle donne un composé triéthylénique dont le spectre ultraviolet indique la présence d'une double liaison conjuguée avec le carboxyle (λ_{max} 220 mμ dans l'éther, ε 10 000). Le spectre infrarouge indique la disparition de la bande à 2,86 μ (OH) et l'apparition d'une bande d'insaturation à 10,35 μ.

Pyrolyse. — La distillation de l'acide nocardique sous 1 mm donne l'acide inchangé, passant à 270-280° (trouvé %, C 80,91; H 12,86). Lorsque la distillation est effectuée sous 30 mm il passe entre 300 et 315° un produit acide cristallisé, qui représente 29 % du composé initial. Après extraction par une solution diluée de soude, puis par l'éther et purification par recristallisations dans le méthanol, le produit fond à 53-55° [$C_{16}H_{32}O_2$, calculé %, C 74,94; H 12,98; P. M. 256; trouvé %, C 74,50; H 12,50; P. M. (titrage) 250]. L'analyse de l'ester méthylique par chromatographie gaz-liquide indique un mélange d'esters des *acides myristique* et *palmitique* dans la proportion 1/2 ou 1/3. L'obtention par pyrolyse de ces deux acides indique la nature *mycolique* [R'—CH(OH)—CH(R")—COOH ([1])] de l'acide nocardique qui doit être un mélange de deux acides, portant en α une chaîne normale $C_{12}H_{25}$ pour l'un, $C_{14}H_{29}$ pour l'autre ([5]) [*voir* formules (I) et (II)].

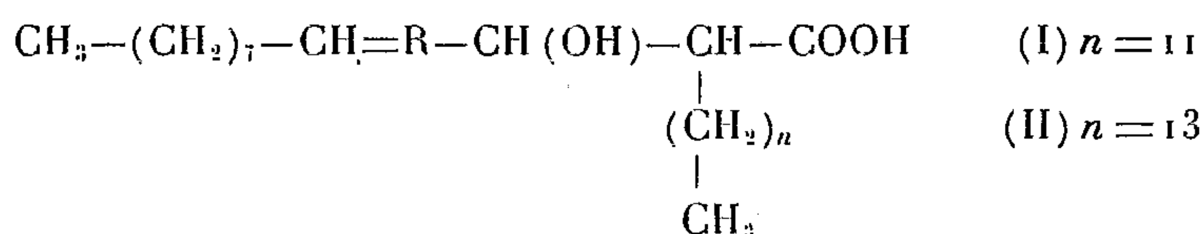
Il est intéressant de constater que l'acide palmitique, acide normal le plus abondant isolé des graisses solubles dans l'acétone ([7]), se retrouve par pyrolyse de l'acide nocardique. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse de Asselineau et Lederer ([6]) sur la biogénèse des acides mycoliques qui vient d'être confirmée expérimentalement dans le cas de l'acide corynomycolique ([8]).

Oxydation chromique. — La position en β de l'hydroxyle de l'acide nocardique est confirmée par oxydation chromique ménagée du tétrahydronocardate de méthyle qui fournit un β-cétoester. Cet ester est purifié par chromatographie et fond alors à 72° [$C_{51}H_{100}O_3$, calculé %, C 80,45; H 13,24; trouvé %, C 80,94; H 13,19; spectre ultraviolet : bande à 260 mμ (dans l'éther), ε = 550; spectre infrarouge : bandes à 5,77 μ 5,82, 8,38, 8,59 μ; disparition de la bande —OH à 2,86 μ]. La saponification du cétoester donne un composé neutre. L'acide a donc été décarboxylé au cours de la saponification, ce qui prouve que l'ester était β-cétonique. La cétone est recristallisée dans le benzène et fond à 91° ($C_{49}H_{98}O$,

calculé %, C 83,68; H 14,05; trouvé %, C 83,41; H 13,83). Le spectre infrarouge présente une bande à 5,80 μ.

Ozonisation. — L'ozonisation du nocardate de méthyle en solution dans CCl_4 et la coupure oxydative de l'ozonide formé donnent un mélange d'acides extraits par la soude. L'entraînement à la vapeur d'eau permet d'isoler un acide volatil identifié à l'*acide pélargonique* ($C_9H_{18}O_2$, calculé %, C 68,31; H 11,47; trouvé %, C 68,15; H 11,79). La chromatographie sur colonne d'acide silicique imprégné de soude méthanolique selon Vandenheuvel et Hayes ([9]) donne un seul pic pour l'acide inconnu et pour son mélange avec l'acide pélargonique authentique (volume de rétention : 60 ml). La présence d'acide pélargonique dans les produits d'ozonisation précise la position de l'une des doubles liaisons de l'acide nocardique. Les acides non volatils forment un mélange complexe. Les premiers résultats semblent indiquer l'absence d'acides dicarboxyliques, ce qui pourrait s'expliquer par l'existence d'une ramification sur l'un des atomes de carbone éthylénique; ceci serait en accord avec la valeur de C—CH_3 trouvée pour l'acide tétrahydronocardique [3 (C) CH_3, calculé %, 6,00; trouvé %, 4,40].

Conclusions. — Ces résultats permettent de proposer une structure partielle pour l'acide nocardique. C'est un mélange des deux acides (I) et (II) :



$$CH_3-(CH_2)_7-CH{=}R-CH(OH)-CH(COOH)-(CH_2)_n-CH_3 \qquad (I)\ n=11 \quad (II)\ n=13$$

où R est un radical monoéthylénique $C_{24}H_{15} \pm 3CH_2$ qui contient une ramification.

Les acides nocardiques représentent un nouveau type d'acides mycoliques ayant une position intermédiaire entre les acides mycoliques à 32 atomes de carbone de *Corynebacterium diphteriæ* et les acides mycoliques de plus de 80 atomes de carbone des Mycobactéries ([10]).

(*) Séance du 16 mai 1960.

([1]) M. Guinand, G. Michel et E. Lederer, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 848.

([2]) La souche de *Nocardia astéroïdes* nous a été donnée par le Docteur J. Freund (Bethesda).

([3]) Pour le fractionnement des extraits éthéro-alcooliques en graisses solubles dans l'acétone, cires A et phosphatides, *voir* J. Asselineau et E. Lederer, *Prog. Chim. Subst. Org. Nat.*, 10, 1953, p. 170-273.

([4]) Pour la chimie des acides mycoliques, *voir* ([6]).

([5]) Nous continuerons à appeler « acide nocardique » le mélange des deux acides; ils n'ont pu être séparés, car ils ne semblent différer que par la longueur de la substitution en α.

([6]) J. Asselineau et E. Lederer, *Ciba Found Symposium Exp. Tuberc.*, 14, 1955.

([7]) G. M. Michel et C. Bordet, Résultats inédits.

([8]) H. Gastambide-Odier et E. Lederer, *Nature*, 184, 1959, p. 1563.

([9]) F. A. Vandenheuvel et E. R. Hayes, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 960.

([10]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious diseases (Grant n° E 28-38).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté Catholique des Sciences,* 25, *rue du Plat, Lyon,* 2e; *Institut de Biologie physicochimique,* 13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparée de l'action de trois lysozymes d'origine différente sur* Bacillus megatherium *et* Micrococcus lysodeikticus. Note de Mlle **Simone Zuili** et M. **Pierre Jollès**, transmise par M. Jacques Duclaux.

L'action de trois lysozymes d'origine différente sur deux substrats purifiés a été comparée du point de vue quantitatif. Un même disaccharide a pu être mis en évidence par action des trois lysozymes sur l'un des substrats.

Divers travaux ont montré que les lysozymes, enzymes lysants des suspensions de *Micrococcus lysodeikticus*, stables à la chaleur en milieu acide et labiles en milieu alcalin (1), pouvaient provenir de sources très variées. Leur présence a été mise en évidence chez de nombreux vertébrés (2), chez certains invertébrés (1), certaines bactéries (3) et même chez les végétaux (4).

Certains de ces lysozymes ont été obtenus à l'état chromatographiquement pur, en particulier le lysozyme du blanc d'œuf de poule (5) de la rate de chien (6) et de l'Annélide *Nephthys hombergi* (7).

Une première hypothèse avait été formulée, reliant l'activité biologique de ces lysozymes à une certaine identité de leur structure. Or, les divers travaux portant sur l'analyse en acides aminés de ces enzymes (7) ont montré qu'ils diffèrent nettement les uns des autres dans leur composition quantitative. De même, les résultats de recherches sur leur structure (8), (9) n'ont pas permis de localiser des séquences identiques comme cela a été fait dans le cas des ribonucléases (10).

On sait depuis 1940 (11) que le lysozyme d'œuf de poule, par action sur les micro-organismes ou sur leur paroi cellulaire, donne naissance à des substances pouvant être dosées par la réaction de Morgan-Elson (12) spécifique des N-acétylhexosamines.

Les travaux qui ont été faits en vue d'éclaircir le mécanisme d'action du lysozyme ont porté sur des bactéries très variées (13) mais toutes les expériences ont mis en œuvre le lysozyme d'œuf de poule seul.

Il nous a semblé intéressant :

1° de mesurer les proportions des substances positives au réactif de Morgan-Elson, libérées au cours de la lyse de deux substrats bactériens par trois lysozymes d'origine différente;

2° de caractériser certains fragments dialysables formés à partir de ces substrats.

1. *Etude quantitative de l'action de trois lysozymes sur deux substrats bactériens.* — On sait que l'action enzymatique des lysozymes sur les mucopolysaccharides donne naissance à des sucres réducteurs et des sucres aminés. Notre étude a porté plus particulièrement sur la mesure

des sucres aminés libérés [12] en fonction du temps et à température constante.

Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Pourcentage de sucres aminés libérés en fonction du temps par action de trois lysozymes (50 µg) *sur* 5 mg *de poudre acétonique* [14] *de* Micrococcus lysodeikticus.

(Température = 20°.)

	Temps (mn).				
	15.	30.	60.	120.	240.
Lysozymes extraits de :					
OEuf de poule	2,9	5,1	7,2	8,7	8,9
Nephthys hombergi	6,7	8	7,3	8,9	8,6
Rate de chien	1,4	3,1	4,4	7,6	8,5

TABLEAU II.

Pourcentage de sucres aminés libérés en fonction du temps par action de trois lysozymes (10 µg) *sur* 1 mg *de membranes isolées* [15], [16] *de* Bacillus megatherium.

(Température = 37°.)

	Temps (h).			
	2.	4.	16.	24.
Lysozymes extraits de :				
OEuf de poule	1,4	2,8	10,8	12,8
Nephthys hombergi	2,3	6	8,5	9,6
Rate de chien	1,2	2,8	6	6,4

Nous pouvons observer d'après ces tableaux que dans les premiers temps de la réaction de lyse le lysozyme de *Nephthys hombergi* agit le plus rapidement et son action aboutit assez vite à un palier. Le lysozyme de rate de chien semble agir le moins rapidement. Dans le cas des membranes purifiées de *B. megatherium*, les temps de réaction sont beaucoup plus longs que pour *M. lysodeikticus*. Ceci vérifie la moins grande sensibilité de *B. megatherium* vis-à-vis du lysozyme et nous permet de différencier beaucoup plus nettement l'activité des trois lysozymes utilisés.

2. *Caractérisation de fragments dialysables libérés par les lysozymes à partir de* Micrococcus lysodeikticus. — Salton [17] et Perkins [18] avaient pu mettre en évidence l'apparition d'un disaccharide acide composé de glucosamine et d'acide muramique en faisant agir du lysozyme d'œuf sur *M. lysodeikticus*, *B. megatherium* et *S. lutea*.

Utilisant *M. lysodeikticus* comme substrat et nos trois lysozymes, nous avons vérifié ce fait pour le lysozyme d'œuf et constaté que ce disaccharide apparaissait aussi dans le cas où les lysozymes utilisés sont ceux de *Nephthys*

hombergi et de rate de chien. Ce disaccharide isolé des fractions dialysables et caractérisé par diverses électrophorèses a été analysé après hydrolyse chlorhydrique (HCl 2N, 4 h, 110°), par passage sur une colonne composée de Norit A et de Célite [19]. Dans les trois cas nous avons pu séparer deux pics élués, le premier par l'eau distillée, le second par une solution alcoolique à 5 %. Le spectre des colorations obtenu [20] par dosage suivant Morgan-Elson a confirmé que le premier pic ayant un maximum à 530 mμ était la glucosamine et le second dont le maximum se trouve à 510 mμ était de l'acide muramique.

Comme le disaccharide isolé n'est pas sensible au réactif à la ninhydrine avant hydrolyse, on peut penser qu'il s'agit de sucres aminés N-acétylés. Toutes ces expériences semblent montrer que les lysozymes d'origine différente se distinguent non seulement par leur composition en acides aminés, mais encore par leur action sur divers substrats, tout au moins en ce qui concerne la vitesse d'apparition des groupements « hexosamines » [12]. Par contre, ces mêmes lysozymes après action sur *M. lysodeikticus* donnent naissance à un même saccharide composé de N-acétylglucosamine et d'acide N-acétylmuramique. Nous nous proposons de poursuivre l'étude comparée des fragments obtenus par action de ces lysozymes sur divers substrats purifiés.

(1) P. Jollès, J. Jollès-Thaureaux et C. Fromageot, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1368.
(2) *Lysozyme, a review*, Armour and Co, Chicago, 9, Ill., septembre 1952.
(3) M. H. Richmond, *Biochim. Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 78.
(4) E. L. Smith, J. R. Kimmel, D. M. Brown et E. O. P. Thompson, *J. Biol. Chem.*, 215, 1955, p. 67.
(5) M. H. Tallan et W. H. Stein, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 507.
(6) P. Jollès et C. Fromageot, *Biochim. Biophys. Acta*, 19, 1956, p. 91.
(7) P. Jollès et S. Zuili, *Biochim. Biophys. Acta*, 39, 1960, p. 212
(8) P. Jollès et J. Jollès, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1933.
(9) P. Jollès et M. Ledieu, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 284.
(10) C. B. Anfinsen, S. E. G. Aqvist, J. P. Cooke et B. Jönsson, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1118.
(11) L. A. Epstein et E. Chain, *Brit. J. Exptl. Path.*, 21, 1940, p. 339.
(12) W. T. J. Morgan et L. A. Elson, *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 988.
(13) M. R. J. Salton, *J. Gen. Microbiol.*, 18, 1958, p. 481.
(14) H. Fraenkel-Conrat, *Arch. Biochem. Biophys.*, 27, 1950, p. 109.
(15) M. R. J. Salton, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 512.
(16) C. S. Cummins et H. Harris, *J. Gen. Microbiol.*, 14, 1956, p. 583.
(17) M. R. J. Salton, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 495.
(18) H. R. Perkins, *Biochem. J.*, 74, 1960, p. 182-186.
(19) H. R. Perkins et M. J. Rogers, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 647.
(20) R. E. Strange et L. H. Kent, *Biochem. J.*, 71, 1959, p. 333.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Substitution totale de l'o-, m-, p-fluorophénylalanine ou β-2-thiénylalanine à la phénylalanine dans la phosphatase alcaline d'*Escherichia coli. Note (*) de M. **Roger L. Munier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un mutant d'*E. coli*, incapable de synthétiser la phénylalanine, peut synthétiser en présence d'*o*-, de *m*-, de *p*-fluorophénylalanine ou de β-2-thiénylalanine de la phosphatase alcaline dont toutes les phénylalanines sont remplacées par un analogue structural de la phénylalanine.

On sait que la biosynthèse des protéines peut se poursuivre en présence d'analogues structuraux de la phénylalanine (Phe) ([1]) qui cependant sont inhibiteurs de la multiplication cellulaire. Les analogues [*p*-fluorophénylalanine (*p*-F-Phe), β-2 thiénylalanine (β-2-Thiala) ([2]), *o*-fluorophénylalanine (*o*-F-Phe), *m*-fluorophénylalanine (*m*-F-Phe) ([3])] s'incorporent dans les protéines synthétisées dans ces conditions. En outre, lorsque la croissance a lieu en présence de β-2-Thiala, la synthèse constitutive et induite de certaines enzymes, et en particulier de la β-galactosidase, est totalement inhibée ([1]). Le problème du mode d'action de ces analogues, qui sans inhiber totalement la biosynthèse des protéines empêchent la synthèse de certaines protéines actives, se posait.

Nous nous proposons d'étudier ici, avec une souche d'*E. coli* ne pouvant synthétiser la phénylalanine, l'effet du remplacement de cet aminoacide par ses analogues structuraux sur la biosynthèse d'une enzyme, la phosphatase alcaline ([4]). On sait que cette enzyme n'est synthétisée par *E. coli* qu'en absence de phosphate ([5]). Elle ne préexiste donc pas dans une suspension d'*E. coli* cultivé au préalable dans un milieu contenant du phosphate ([2]) puis lavé et remis en suspension dans un milieu sans phosphate ([6]) ni phénylalanine.

Si à une suspension d'*E. coli* ainsi préparée on ajoute de la phénylalanine, on observe une *synthèse de phosphatase alcaline qui est linéaire en fonction du temps*. Lorsqu'on remplace la phénylalanine par ses analogues (*o*-, *m*-, *p*-F-Phe, β-2-Thiala), on observe également une synthèse linéaire de phosphatase alcaline tandis qu'en absence de phénylalanine ou d'analogues il ne se forme pas de quantité mesurable de phosphatase alcaline (*fig.* 1). Les analogues structuraux de la phénylalanine peuvent donc se substituer à celle-ci pour la biosynthèse de la phosphatase alcaline. On observe cependant que les vitesses de synthèse de la phosphatase mesurées en présence de phénylalanine ou de ses analogues structuraux (à concentrations égales) sont fort différentes. Que signifient ces différences d'efficacité des divers analogues d'un même aminoacide naturel dans la synthèse d'une enzyme ?

Lorsqu'on fait varier la concentration en analogue, on observe pour

chacun d'entre eux une vitesse maximale [7] de synthèse (à saturation en aminoacide) et l'on constate que ces vitesses maximales, différentes d'un analogue à l'autre (tableau I), décroissent dans l'ordre : Phe, *m*-F-Phe, *p*-F-Phe, β-2-Thiala. On constate également que l'affinité apparente pour le système synthétisant la phosphatase est plus faible pour les analogues structuraux que pour la phénylalanine. Pour ceux-ci, en effet, la vitesse de synthèse de l'enzyme (unités d'enzyme synthétisées par heure) augmente avec la concentration en analogue (*voir* par exemple, *fig.* 2 dans le cas de la *m*-F-Phe), tandis que pour la phénylalanine, la vitesse de synthèse est pratiquement indépendante de la concentration.

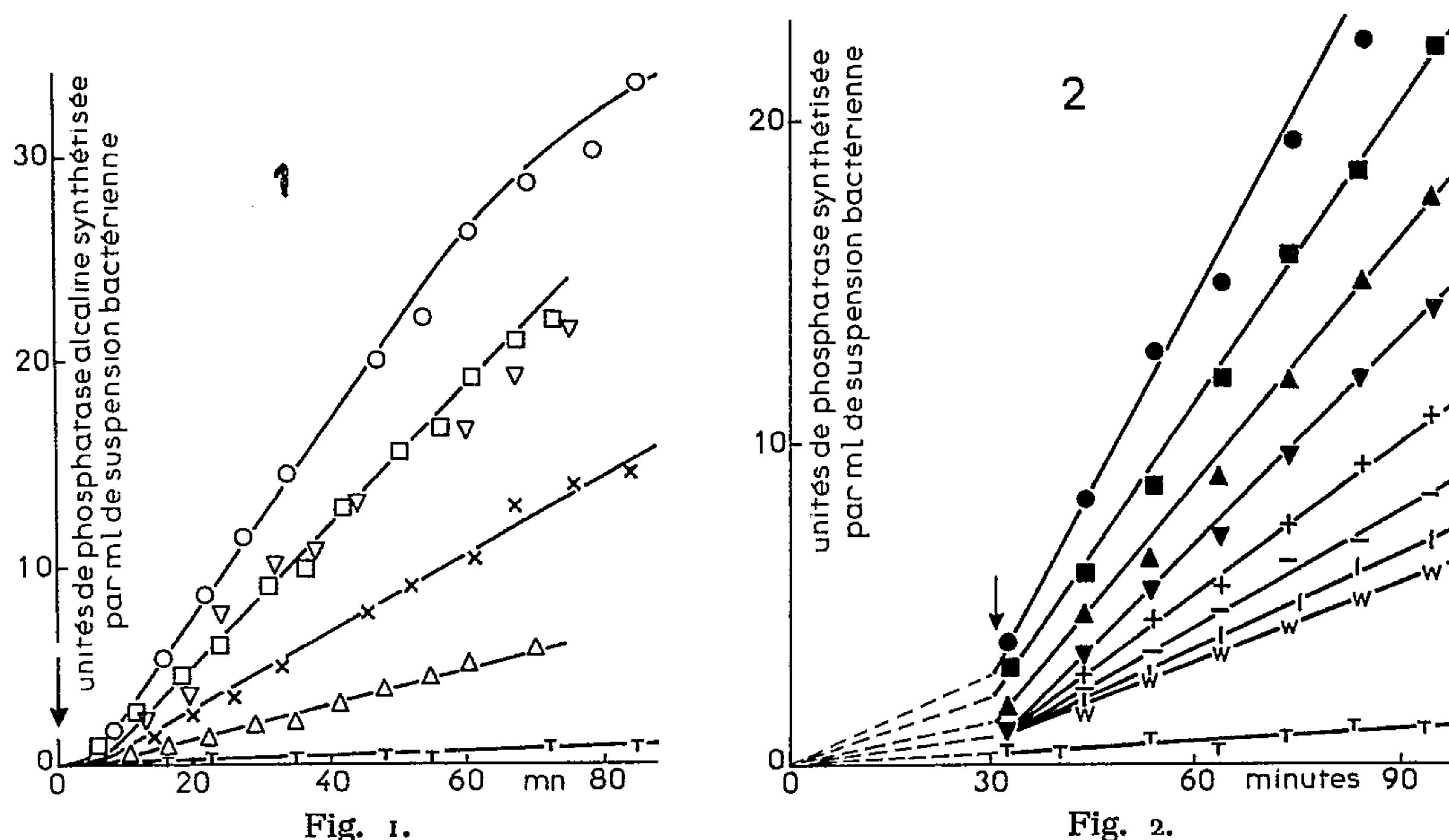


Fig. 1. Fig. 2.

*Synthèse « linéaire » de la phosphatase alcaline pendant l'aération (↓) sur milieu sans phosphate, chez le mutant d'*E. coli
(ne pouvant pas synthétiser la phénylalanine).

Fig. 1. — *En présence de phénylalanine* (○) *ou de ses analogues structuraux :* (*o*-F-Phe : ×; *m*-F-Phe : ▽; *p*-F-Phe : □; β-2-Thiala : △) (L) 0,25.10^{-2} M.

Fig. 2. — *En présence de diverses concentrations* [1 250 (●), 250 (■), 75 (▲), 50 (▼), 8,5 (+), 5 (−), 3,3 (|), 2,5 (w). 10^{-6} M] *de* (L) *m*-F-Phe. [Milieu minéral I + maltose 3 ‰; 37° C; *E. coli* 83,5 prélevé en phase exponentielle de croissance sur milieu riche en phosphate, lavé trois fois avec milieu minéral I; masse bactérienne initiale 106 μg poids sec/ml; expériences témoins sans analogue et sans phénylalanine (T)].

Deux hypothèses, d'ailleurs non exclusives l'une de l'autre, pourraient permettre d'interpréter ces résultats : 1° que l'enzyme synthétisée aux dépens d'analogues structuraux présente une activité spécifique moléculaire différente de l'enzyme normale; 2° que les analogues structuraux se comportent d'une façon différente de la phénylalanine comme précurseurs de la phosphatase alcaline.

Le fait que l'affinité apparente des analogues structuraux pour le sys-

tème formateur de phosphatase est plus faible que celle de la phénylalanine justifie la deuxième hypothèse. Ceci n'exclut pas la première, qui permettrait de rendre compte du fait que, même à saturation en aminoacide, la vitesse de synthèse de l'enzyme aux dépens des analogues structuraux soit plus faible qu'en présence de phénylalanine. Toutefois, dans des essais préliminaires, nous avons comparé des échantillons d'enzyme préparés en présence de phénylalanine ou d'analogues structuraux et nous avons constaté qu'ils présentaient des propriétés similaires en ce qui concerne en particulier la constante d'affinité pour leur substrat [*p*-nitrophénylphosphate (*p*-NPP); $1/k_m = 2,8.10^4 M^{-1}.l$]. L'isolement et l'étude des enzymes modifiées permettra sans doute de justifier ou d'infirmer la première hypothèse ([8]).

TABLEAU I.

Vitesses de synthèse de la phosphatase alcaline normale et des phosphatases dont toutes les phénylalanines sont remplacées par un analogue.

(L) Aminoacides.	Phe.	*m*-F-Phe.	*p*-F-Phe.	β-2-Thiala.
Vitesses maximales de synthèse (*)...	400 ($\leq 2.10^{-6}$ M)	230 ($\geq 0,125.10^{-2}$ M)	190 ($\geq 0,25.10^{-2}$ M)	62,5 ($\geq 0,25.10^{-2}$ M)
Vitesses maximales relatives.......	100	57	47	15

(*) Unités de phosphatase synthétisées par heure et par milligramme (poids sec) d'*E. coli* 83,5 [milieu 1 + maltose 3‰ + (L) aminoacides aux concentrations indiquées].

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) G. N. Cohen et R. L. Munier, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 347.

(2) R. L. Munier et G. N. Cohen, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 592; 31, 1959, p. 378.

(3) R. L. Munier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1870.

(4) Mesure de la phosphatase (38° C, 4 100 Å) par le *p*-nitrophénol formé (*p*-NPP $2,24.10^{-3}$ M, tampon tri (hydroxyméthyl) amino-méthane-HCl 0,2 N, pH 8,2); une unité d'enzyme hydrolyse 1 mμmole de *p*-NPP/mn.

(5) A. M. Torriani et C. Levinthal, *Biochim. Biophys. Acta*, 38, 1960, p. 460, 472.

(6) Milieu I : acide citrique, 10,5 g; $(NH_4)_2SO_4$, 2 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,2 g; $FeSO_4$, $7H_2O$, 0,0005 g; lessive de potasse 36° Bé, 5 ml; tri (hydroxyméthyl) amino-méthane q. s. p. pH 7,0; eau q. s. p. 1 000 ml.

(7) Lineweaver et D. Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

(8) Ce travail entre autres, a bénéficié du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund » et de la « National Science Foundation » des États-Unis.

(*Service de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur, Paris.*)

BIOCHIMIE. — *Effets d'un analogue de base nucléique sur la biosynthèse de protéines bactériennes. Changements de la composition globale des protéines.* Note (*) de MM. **Shiro Naono** et **François Gros**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La présence d'un analogue de base pyrimidique, le 5-fluoro-uracile, dans des cultures d'*Escherichia coli* et de *Bacillus megatherium* modifie de façon élective l'incorporation de certains acides aminés : proline, tyrosine, arginine, dans les protéines synthétisées par ces organismes.

On sait que certains analogues de bases puriques ou pyrimidiques peuvent remplacer leurs homologues naturels dans l'acide ribonucléique (ARN). Cette substitution offrait donc une possibilité de préciser le rôle de l'ARN dans la synthèse des protéines en examinant si les types de protéines synthétisées, leur composition en aminoacides ou leur séquence peptidique, dépendent de la composition en bases de cet acide nucléique.

Ce problème a été abordé en étudiant les effets métaboliques d'un analogue pyrimidique, le 5-fluoro-uracile (5-FU), capable de remplacer l'uracile de l'ARN dans de fortes proportions, mais incapable de s'incorporer dans l'acide désoxyribonucléique (ADN). L'addition de 5-FU dans une culture exponentielle d'*E. coli* en milieu minéral modifie presqu'immédiatement le taux de croissance. L'accroissement de densité optique en fonction du temps devient d'emblée linéaire et cesse après une augmentation de 50 à 75 % de la masse initiale. Dans ces conditions, les bactéries ne synthétisent qu'une très faible quantité d'acide désoxyribonucléique (ADN) mais accumulent un ARN « modifié » ainsi que des protéines. Par contre, l'accroissement d'activité de la β-galactosidase (souche inductible ([1]), ([2]), ([3]) ou constitutive ([1]) est d'emblée presqu'entièrement inhibé.

Les protéines de bactéries traitées par le 5-FU et marquées par incorporation de ^{35}S ont été soumises à une analyse préliminaire par chromatographie sur colonne de cellulose activée (DEAE). Le diagramme d'élution obtenu [en tampon Tri(hydroxyméthyl)aminométhane-acétate, pH 7,7] est très voisin du diagramme de protéines normales. Ainsi les mêmes familles de protéines semblent être formées en présence comme en absence d'analogues. Pourtant la composition globale des protéines en aminoacides apparaît électivement modifiée chez les bactéries traitées, comme l'indique la mesure des taux relatifs d'incorporation de divers aminoacides radioactifs, chez *E. coli* ou chez *B. megatherium*. En effet, sur 12 aminoacides essayés (tableau I) seules la proline, la tyrosine et l'arginine présentent des taux d'incorporation différents, en présence de 5-FU, de ceux observés en absence d'analogue. Selon les espèces bactériennes, on observe une diminution de 20 à 30 % pour la proline et la tyrosine, et une augmentation de 20 à 50 % pour l'arginine, variations non impu-

tables, ainsi que nous l'avons vérifié, à des effets sur la perméation de ces aminoacides. Ceci traduit donc une diminution spécifique des teneurs absolues en proline et en tyrosine et une élévation de la teneur absolue en arginine, dans les protéines formées par les bactéries en présence d'analogue.

TABLEAU I.

Influence du 5-fluoro-uracile sur les taux d'incorporation relatifs de divers aminoacides dans les protéines, sur leur fixation à l'ARN chez E. coli *ou* B. megatherium.

Cultures en milieu minéral additionné de glucose, densité de la population au moment des additions d'aminoacides (avec ou sans 5-FU) : 200 μg/ml. Concentration en aminoacides : 3.10^{-4} M; radioactivité spécifique : 0,1 μc/ml; quantité de 5-FU : 10 μg/ml. Température : 37°C.

	Pourcentages d'inhibition.		
	E. Coli ML 308.		*B. megatherium* M. B.
Aminoacides.	Protéines.	ARN.	Protéines.
Proline	+27,5	+30	+32
Tyrosine	+20	+52	+50
Phénylalanine	— 3	+ 2	+ 5
Tryptophane	— 5	-	-
Méthionine	— 4	+ 5	-
Cystine	— 5	-	-
Valine	— 3	-	-
Leucine	+ 8	zéro	-
Isoleucine	— 7	-	-
Arginine	—20	+ 2	—29
Histidine	— 5	-	-
Aspartate	—10	-	-

En ce qui concerne le mécanisme susceptible d'expliquer les effets métaboliques du 5-FU, nous avons observé que ceux-ci se manifestaient même en présence de thymidine capable de restaurer la synthèse de l'ADN qui, rappelons-le, est normalement empêchée par l'analogue. Ceci permet d'exclure une influence sur la synthèse de l'ADN comme cause des changements de la composition globale en aminoacides. Par ailleurs, les divers effets produits par l'analogue tant sur la croissance, sur les synthèses d'enzymes que sur l'incorporation de proline, se manifestent presque d'emblée. On est donc conduit à les interpréter par une altération de structure d'une ou de plusieurs fractions d'ARN rapidement renouvelables, c'est-à-dire distinctes de l'ARN lié au microsome (RNAP), qui constitue la majorité de l'ARN centrifugeable en 2 h à 100 000 g et dont on connaît la complète stabilité métabolique. Nous avons constaté précisément que, parmi les fractions d'ARN synthétisées en présence de 5-FU, 3 au moins sont le siège d'un renouvellement métabolique rapide encore que partiel. Il s'agit du SARN, de la fraction d'ARN sédimentable à 20 000 g pendant 20 mn (ARNa), et d'une fraction soluble partiellement sédimen-

table en 2 h à 105 000 g (ARNb). Ainsi, lorsque des bactéries sont marquées par incorporation soit de 5-FU ^{14}C soit d'un mélange de guanine ^{14}C et de 5-FU ^{12}C puis lavées et transférées dans un milieu renfermant soit un excès d'uracile ^{12}C (1er cas), soit d'uracile ^{12}C et de guanine ^{12}C (2e cas), la croissance dans ce nouveau milieu s'accompagne d'une forte diminution des radioactivités spécifiques dans les trois fractions précédemment décrites. Les diminutions de radioactivité spécifiques compte tenu du facteur de dilution par néosynthèse, sont pour le SRNA, le RNAa, le RNAb et le RNAP respectivement, de 27,5, 44,5, 29,0 et 3,0%, après 120 mn à 20° C (marquage préalable par la guanine ^{14}C).

On est donc conduit à penser que l'analogue pyrimidique modifierait la composition des protéines en aminoacides soit en interférant avec la fixation d'acides aminés activés sur le SARN soit en affectant le transfert d'acides aminés « libres » ou liés au SARN, sur une matrice composée d'un ARN à haut poids moléculaire, distinct de l'ARN particulaire classique (exemple : fractions ARNa ou ARNb). A cet égard, il importe de souligner (tableau I) qu'il existe une concordance frappante entre les effets exercés par l'analogue sur l'incorporation de la proline et de la tyrosine dans les protéines et sur la fixation des mêmes aminoacides sur l'ARN total, isolé selon une technique précédemment décrite ([4]).

Des expériences en cours devraient permettre de préciser l'étape qui, lors du transfert des aminoacides sur les diverses fractions d'ARN, est directement implicable dans les effets métaboliques du 5-FU.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) A. B. Pardee, Communication personnelle, 1958.

(2) J. Horowitz et E. Chargaff, *Nature*, 184, 1959, p. 1213.

(3) J. Horowitz, J. J. Saukonen et E. Chargaff, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 223.

(4) S. Lacks et F. Gros, *J. Mol. Biol.*, 1, 1959, p. 301.

(5) Ce travail a bénéficié entre autres du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund », de la « National Science Foundation » et du Commissariat à l'Énergie Atomique.

PHARMACOLOGIE. — *Mécanisme de l'effet hypotenseur de la morpholinéthylmorphine. Apparition de tachyphylaxie.* Note (*) de M. **Raymond Cahen**, présentée par M. René Souèges.

La morpholinéthylmorphine exerce une action hypotensive non cholinergique qui résulte partiellement d'une vasodilatation périphérique. L'injection répétée donne lieu à tachyphylaxie après injection intraveineuse mais non intra-artérielle.

Chabrier, Giudicelli et Thuillier [1] ont établi la similitude des effets pharmacologiques de la morpholinéthylmorphine (M.E.M.) et ceux de la codéine. Nous avons repris l'étude cardiovasculaire de M.E.M. comparativement à celle de la morphine.

Matériel et méthode. — L'effet tensionnel de M.E.R. a été étudié par la méthode classique sur 15 chiens des deux sexes, d'un poids variant entre 7 et 18 kg, anesthésiés au pentobarbital et non soumis à la respiration artificielle. L'expérimentation terminée, on a pu, après suture de la plaie et traitement antibiotique, réutiliser les animaux à une semaine d'intervalle, afin d'étudier sur le même chien, l'effet soit de l'atropine soit d'une double vagotomie. Sur six autres chiens anesthésiés au chloralose, l'effet vasodilatateur périphérique a été étudié par la perfusion de la patte isolée du chien selon la méthode de Binet et Burnstein [2].

Résultats. — 1° *Effet tensionnel sur le Chien normotensif.* — Sur sept chiens, M.E.M. injectée à la dose de 4 mg/kg par voie intraveineuse exerce une hypotension dont la durée d'action est prolongée. Après un temps de latence de 20 à 30 s, on note une chute de la pression initiale, carotidienne ou fémorale qui varie entre 85 et 91 % de la valeur initiale, se maintenant à ce niveau pendant 20 à 30 mn et ne revenant à la normale qu'après 60 à 90 mn.

2° *Apparition de tachyphylaxie.* — Après le retour à la normale, une seconde injection de la même dose produit une hypotension moins accusée. La figure 1 illustre une telle expérience. L'injection d'une troisième dose répétée le même jour, après 6 h, produit une tachyphylaxie, complète. Sur deux chiens, on observe une tachyphylaxie croisée entre M.E.M. (4 mg/kg intraveineuse) et le dérivé histaminogène 48/80 de Dews [3] injecté à la dose de 0,2 mg/kg.

3° *Effet cholinergique.* — Le phénomène de tachyphylaxie, interférant avec les méthodes permettant d'élucider le mécanisme de l'effet hypotenseur, rend nécessaire, soit d'utiliser d'autres animaux, soit, de préférence, d'utiliser à nouveau les mêmes chiens après une semaine d'intervalle. La comparaison de l'effet hypotenseur de M.E.M. sur le Chien normal et sur quatre chiens bi-vagotomisés au cou, montre que l'effet hypotenseur de M.E.M. n'est pas sensiblement modifié par la vagotomie (*fig.* 1). De même, l'injection intraveineuse chez deux autres chiens de 2 mg/kg de

sulfate d'atropine qui bloque complètement l'effet hypotenseur et cardiaque de 4 μg d'acétylcholine ne modifie pas l'effet hypotenseur et cardiaque de M.E.M. Des résultats analogues ont été obtenus avec la morphine chez trois chiens dont l'effet hypotenseur n'est pas diminué par vagotomie, chez trois chiens dont l'effet hypotenseur n'est pas modifié par atropinisation. Ainsi l'effet hypotenseur de M.E.M. n'est pas de nature cholinergique.

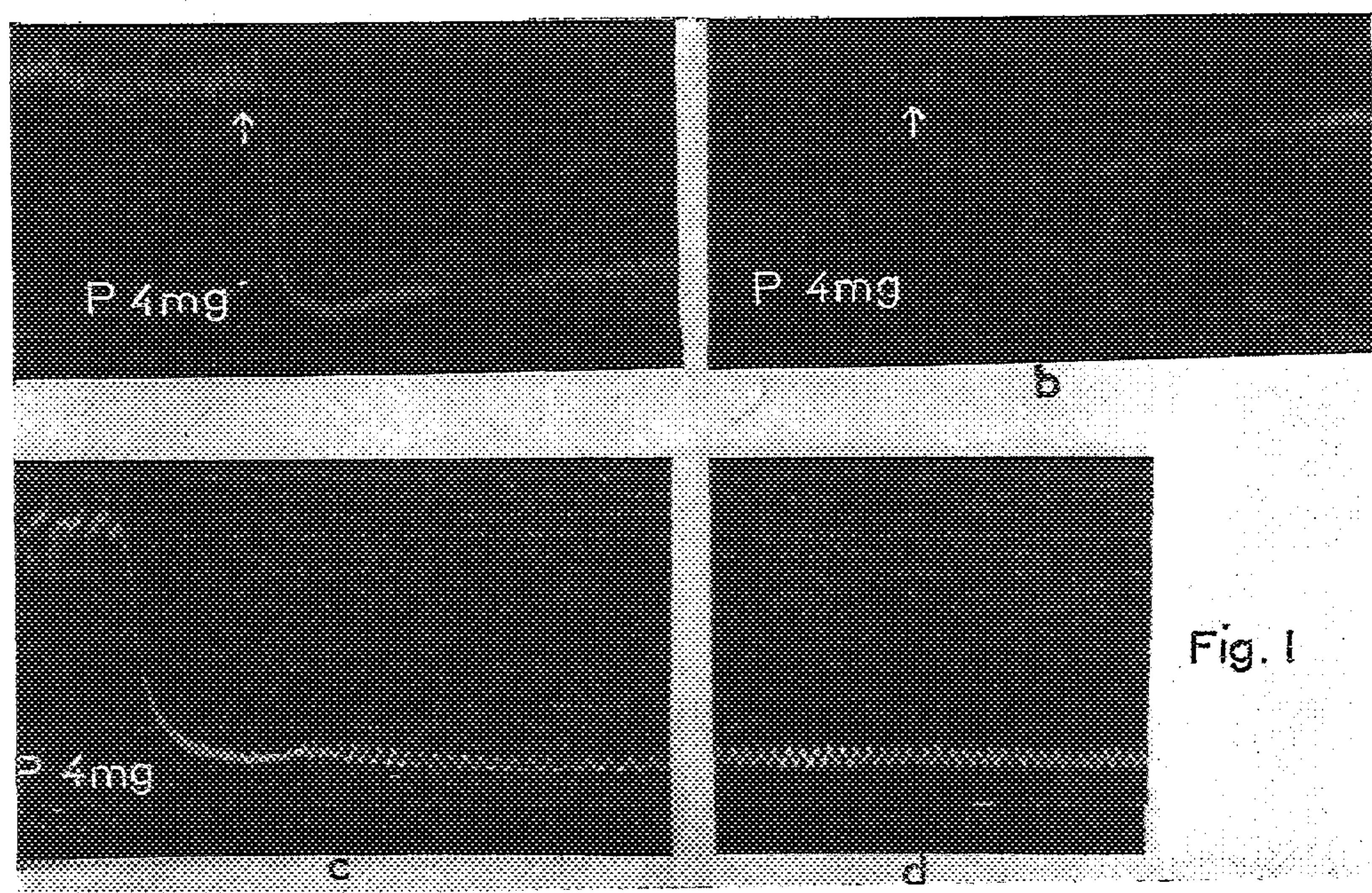


Fig. 1. — Effet vasculaire chez le Chien.
Apparition de tachyphylaxie. Effet de la bi-vagotomie.

Tracé *a* : En P, première administration de 4 mg/kg de M. E. M. par voie intraveineuse.
» *b* : En P, administration répétée de la même dose sur le même Chien à 3 h d'intervalle. *De haut en bas*, tracés de la pression artérielle en centimètres de mercure. Temps en 10 s. Chien mâle, 8 kg.
» *c* : En P, administration de 4 mg/kg de M. E. M. chez le même Chien bi-vagotomisé au cou.
» *d* : Effet noté après 10 mn.

4° *Effet périphérique vasculaire.* — La méthode de Binet et Burnstein ([2]), qui permet d'établir l'effet vasomoteur par enregistrement du tonus vasculaire au niveau de la patte isolée, a été utilisée sur six chiens des deux sexes anesthésiés au chloralose, d'un poids variant entre 5 et 14 kg. L'injection de 2 mg de M.E.M., dissous dans un volume de 0,2 ml directement dans la partie aspirante du caoutchouc de l'appareil de Jouvelet, a, dans tous les cas, amené une chute de la pression de perfusion au niveau de la patte non énervée, variant entre 50 et 110 mm de mercure, ce qui dénote un effet vasodilatateur. Lorsque la chute de la pression de perfusion était modérée,

elle n'entraînait aucune chute de pression carotidienne (*fig.* 2). Lorsque, dans deux cas, l'effet vasodilatateur de la patte était très important, il entraînait également une hypotension carotidienne.

5° *Absence de tachyphylaxie.* — L'injection de M.E.M. dans la partie aspirante du caoutchouc de l'appareil de Jouvelet, répétée 4 fois de suite à 20 mn d'intervalle, exerce toujours le même effet vasodilatateur et ne donne pas lieu à un phénomène de tachyphylaxie.

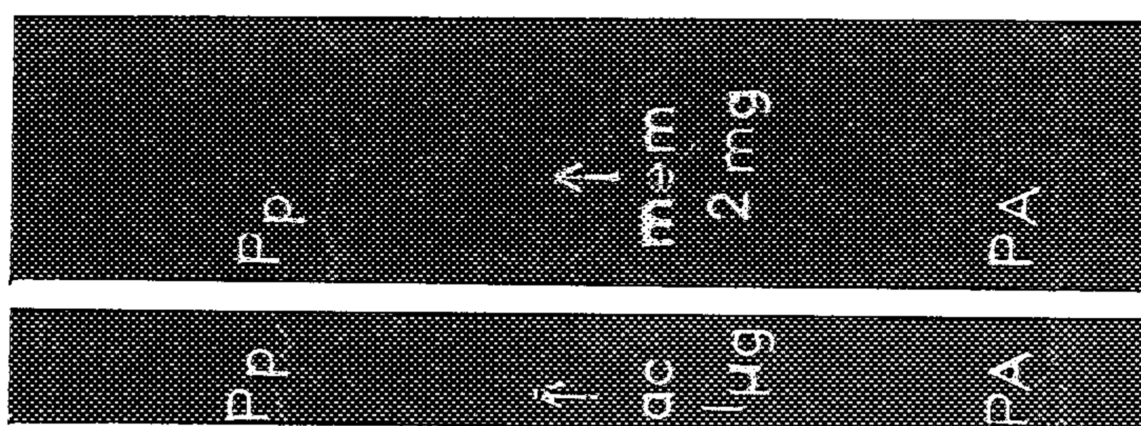


Fig. 2. — Effet vasculaire périphérique sur la patte perfusée de Chien.

Chien chloralosé ♂, 13 kg. Débit de perfusion 45 ml/mn. *De haut en bas*, temps en 30 s. Pp, pression dans les vaisseaux perfusés; PA, pression carotidienne; *ac*, injection de 1 µg d'acétylcholine. En m. e. m., injection dans la partie aspirante du caoutchouc de 2 mg de M. E. M.

Conclusions. — La morpholinéthylmorphine exerce une action hypotensive non cholinergique qui résulte partiellement d'une vasodilatation périphérique. L'injection répétée donne lieu à tachyphylaxie après injection veineuse mais non par injection artérielle. L'action hypotensive de la morpholinéthylmorphine apparaît plus intense et plus durable chez le Chien que celle de la morphine.

(*) Séance du 16 mai 1960.

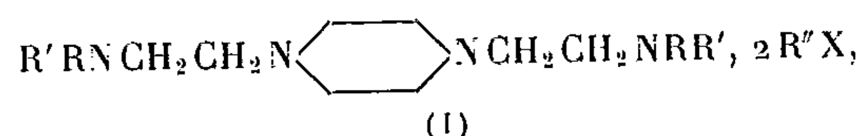
(1) P. Chabrier, R. Giudicelli et P. Thuillier, *Ann. Pharm.*, 8, 1950, p. 261.
(2) L. Binet et M. Burnstein, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 197.
(3) P. B. Dews, A. L. Wnuck, R. V. Fanelli, A. E. Light, J. A. Tornaben, S. Norton, S. Ellis et E. J. de Beer, *Pharm. Exp. Ther.*, 107, 1953, p. 1.

(*Laboratoire de Pharmacologie*, 1, *rue Georges-Médéric, Maisons-Alfort, Seine.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur de nouveaux dérivés de la pipérazine doués d'activité curarimimétique.* Note (*) de MM. **René Hazard, Jean Cheymol, Pierre Chabrier, Alès Sekera** et **François Bourillet**, présentée par M. Léon Binet.

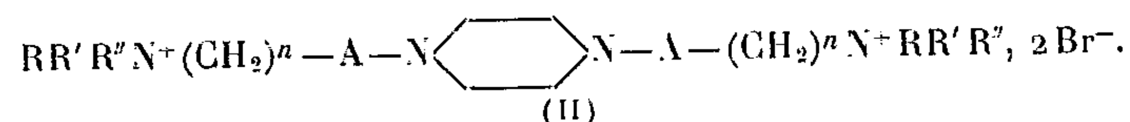
Les auteurs décrivent la préparation de nouveaux dérivés de la pipérazine et étudient leurs propriétés curarimimétiques. Parmi les huit composés étudiés, deux d'entre eux se distinguent par l'intensité de leur activité curarisante et leur index thérapeutique particulièrement favorable.

Dans des Mémoires antérieurs [1], [2], [3] nous avons décrit des dérivés de la pipérazine de formule générale (I) et étudié les variations de leurs propriétés curarimimétiques selon la nature des radicaux. R, R′, R″.



un produit le bis-(chlorobenzylate de diéthylaminoéthyl) pipérazine ou 343 HC a été retenu en raison de l'intensité de son activité curarimimétique jointe à son coefficient thérapeutique particulièrement favorable.

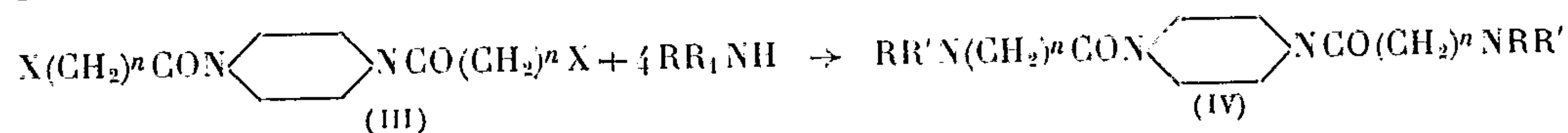
Nous nous sommes proposés de préparer de nouveaux dérivés de la pipérazine de formule générale (II) dans lesquels : n varie de 1 à 3; $R = R' = —CH_3$ ou $— C_2H_5$: $R''=—CH_3$ ou $—C_2H_5$ ou $—CH_2C_6H_5$; $A = CO$ ou OCO ou NHCO.



Les techniques utilisées pour la préparation de ces composés varient selon la nature de A. Si A = CO, la méthode mise en œuvre est la suivante :

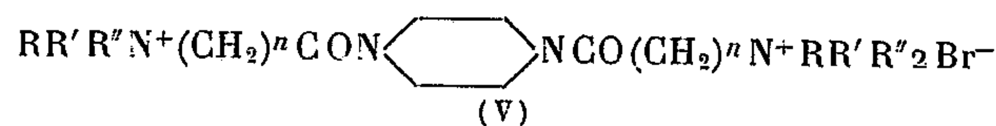
1.4-*bis-(halogénoalcanoyl) pipérazine* (III) s'obtiennent par action d'un chlorure d'acide halogéné sur la pipérazine en milieu aqueux ou organique en présence d'un accepteur de proton (alcali-carbonate ou bicarbonate alcalin).

1.4-*bis-(tertio-amino-alcanoyl)-pipérazine* (IV) se préparent par action d'une amine secondaire sur les composés (III) en milieu chloroformique par exemple :

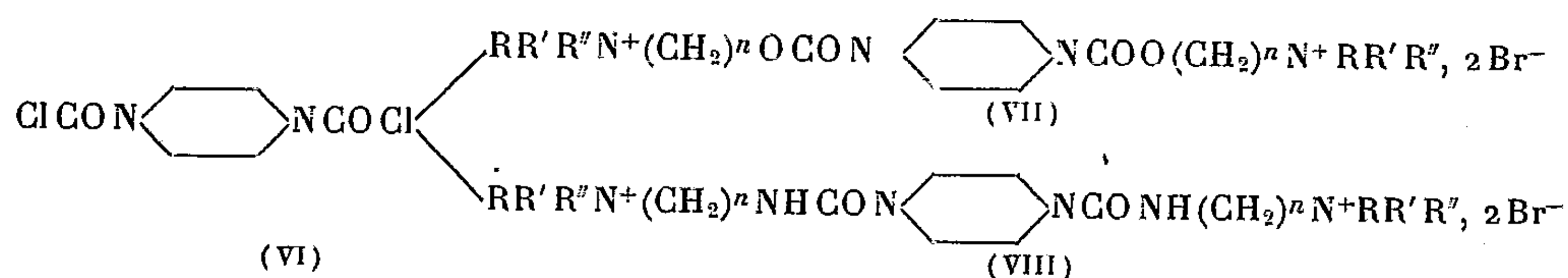


Les sels d'ammoniums quaternaires (V) s'obtiennent en faisant agir sur les bases bitertiaires (IV) un agent d'alcoylation généralement un bromure d'alcoyle dans la proportion moléculaire de 1 à 2 en opérant en

milieu organique anhydre notamment dans l'acétonitrile ou dans l'acétone :



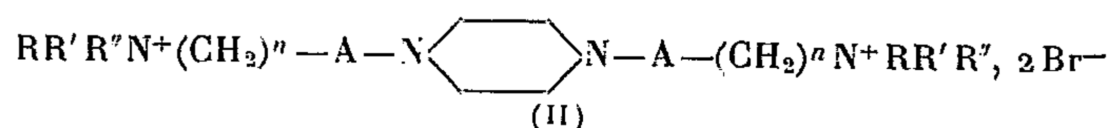
Si A=-OCO- ou -NHCO- on prépare préalablement le dichlorure de l'acide pipérazine N—N'-dicarboxylique (VI) par action du phosgène sur la pipérazine anhydre qu'on fait réagir en milieu organique anhydre, soit sur un tertioamino-alcanol ou sur son dérivé sodé, on obtient alors les amines bitertiaires donnant des sels d'ammoniums quaternaires du type (VII), soit sur une tertio-amino-alcoylamine qui conduit aux amines bitertiaires donnant des sels d'ammoniums quaternaires du type (VIII) :



Action curarimimétique. — L'activité curarisante des sels d'ammoniums quaternaires des composés des types (V), (VII) et (VIII) a été déterminée par perfusion lente chez le Lapin conduite dans des conditions telles que les phases successives de la curarisation se déroulent dans des temps voisins de ceux réalisés à partir de la *d*-tubocurarine prise pour étalon.

Les tableaux I et II indiquent la nature des composés étudiés, leur point de fusion, leur toxicité et leur activité curarisante chez le Lapin.

TABLEAU I.



N° conventionnel.	R = R'.	R".	*n*.	A.	F(°C).
1410 HC.......	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	1	CO	194-196
1411 HC.......	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	2	CO	207
1412 HC.......	$-CH_3$	$-CH_3$	2	OCO	268-270
1413 HC.......	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	2	OCO	215
1414 HC.......	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	2	OCO	169
1427 HC.......	$-CH_3$	$-CH_2C_6H_5$	2	OCO	246
1416 HC.......	$-C_2H_5$	$-CH_2C_6H_5$	3	NHCO	225
1432 HC.......	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	3	NHCO	188-189

Dans le cas des dérivés du type (V) (1410 HC, 1411 HC), l'intensité de l'action curarisante croît avec la longueur de la chaîne sans que l'index thérapeutique soit notablement affecté.

L'étude de la série des dérivés du type (VII) (1412 HC, 1413 HC, 1414 HC, 1427 HC) montre la supériorité du groupement $(C_2H_5)_2N^+CH_2C_6H_5$ (1414 HC) sur les autres combinaisons de radicaux et distingue un composé (1414 HC) paraissant plein d'intérêt.

TABLEAU II.

N° conventionnel.	DL_{50} i/v Souris (mg/kg).	Activité curarisante Lapin (mg/kg). Chute tête.	Arrêt respiratoire.	Arrêt cardiaque.	Index thérapeutique (C/T).
1410 HC	8,5	2,71	7,5	13,6	0,31
1411 HC	1	0,264	0,728	1,05	0,26
1412 HC	3,5	1,25	4,23	6,00	0,35
1413 HC	0,44	0,17	0,45	0,92	0,38
1414 HC	1,05	0,076	0,235	0,516	0,072
1427 HC	2,25	0,64	1,89	3,45	0,28
1416 HC	0,53	0,054	0,126	0,259	0,10
1432 HC	1,50	0,46	1,2	1,91	0,30
343 HC	6,7 (*)	1	3,35	4,30	0,14
d-tubocurarine	0,18 (*)	0,132	0,379	0,671	0,73

(*) Corps de référence.

Enfin la dernière série (VII) (1416 HC-1432 HC) ne permet pas d'apprécier avec rigueur l'influence de l'isostérie (O-NH) mais confirme également la supériorité du groupement $(C_2H_5)_2N^+CH_2C_6H_5$ et révèle un produit intéressant (1416 HC).

En résumé, cette étude a permis de sélectionner deux puissants curarisants (1414 HC, 1416 HC) possédant un index thérapeutique particulièrement favorable et méritant un examen plus approfondi.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER, E. CORTEGGIANI et F. NICOLAS, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 98, 1954, p. 161-182.

(2) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER, E. CORTEGGIANI, P. MULLER et Y. GAY, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 94, 1953, p. 1-22.

(3) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER et F. BOURILLET, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 109, 1957, p. 191-202.

TOXICOLOGIE. — *Sur la toxicité chez la Souris de systèmes chimiques formateurs de radicaux libres inorganiques.* Note de (*) MM. **André Cier**, **Claude Nofre** et **Alain Paquelier**, transmise par M. Henri Hermann.

L'étude toxicologique de systèmes chimiques aptes à former des radicaux libres hydroxyles par activation du peroxyde d'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire a été réalisée d'après les critères de DL_{50} pour 30 jours et courbes de distributions léthales et pondérales. Les auteurs soulignent les analogies entre les effets provoqués par les systèmes chimiques et les radiations ionisantes.

La toxicité des radiations ionisantes sur les organismes peut être attribuée à la radicalisation transitoire de certaines molécules cibles organiques. Cette action peut résulter soit d'une radiolyse directe de ces molécules (effet direct), soit d'une attaque homolytique par des radicaux libres hydroxyles ou perhydroxyles engendrés, comme le peroxyde d'hydrogène, par radiolyse du milieu aqueux environnant (effet indirect).

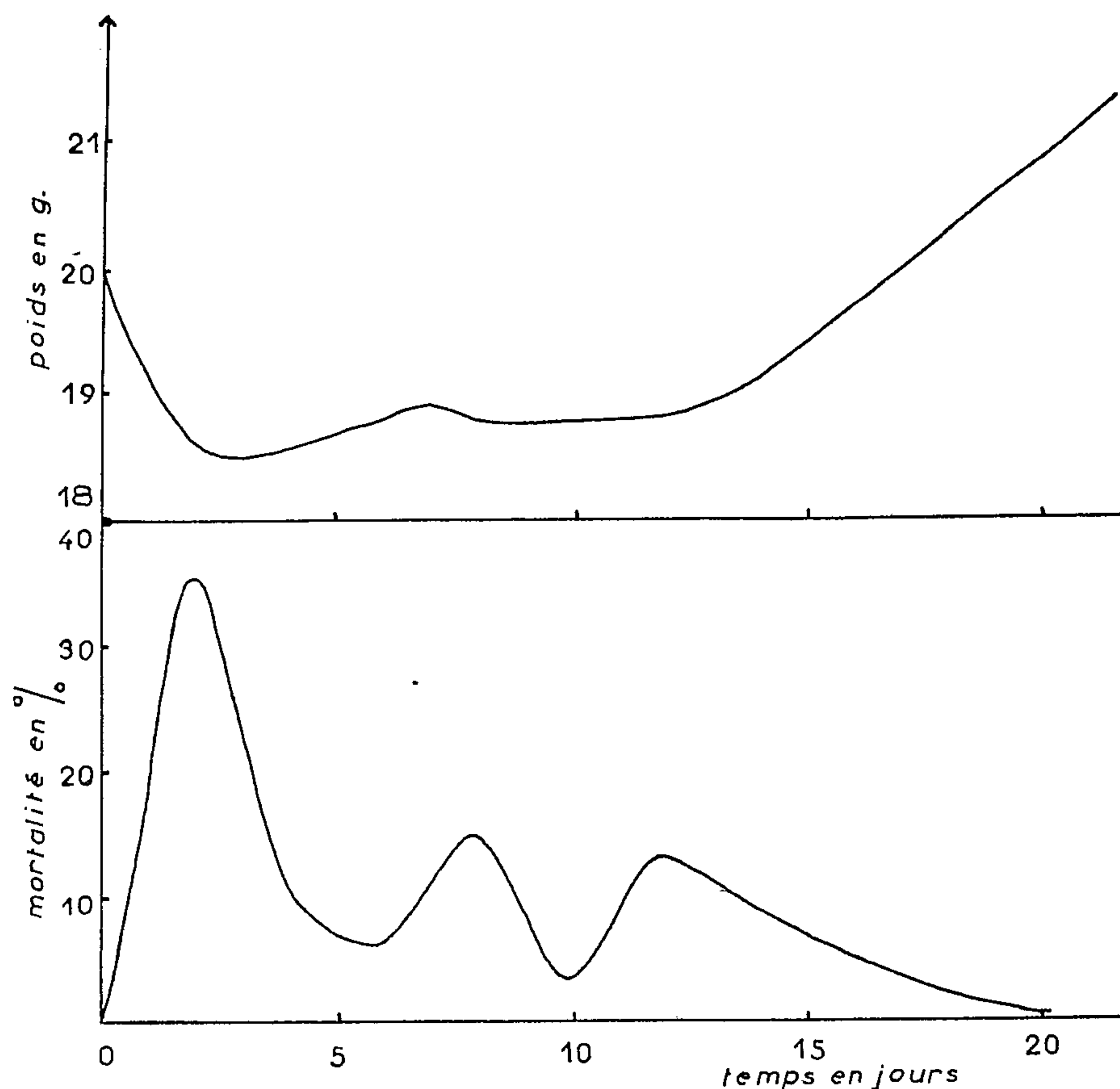
Il ne devrait donc exister, excepté sur le plan quantitatif, aucune différence fondamentale entre les phénomènes physiques (directs) et chimiques (indirects) ([1]), ce qui nous a incités à étudier la nature des effets que peuvent provoquer des systèmes chimiques susceptibles d'engendrer des radicaux libres hydroxyles ou perhydroxyles. Ces radicaux sont libérés à la suite d'une activation du peroxyde d'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire par réaction avec le chélate de l'ion ferreux à l'éthylène diamine tétracétate disodique (EDTA), exalté ou non par l'acide ascorbique ([2]).

Dans cette Note préliminaire, l'étude est limitée à la toxicité de ces systèmes chez la Souris comparativement à celles du peroxyde d'hydrogène et du chélate ferrique. Il doit être souligné au préalable que ces toxicités ne peuvent être attribuées à un processus de déplacement cationique par l'agent séquestrant, les chélates ferreux ou ferriques à l'EDTA étant en effet beaucoup plus stables que leurs homologues calciques ou magnésiens ([3]).

Les différents systèmes utilisés sont les suivants : l'éthylène diamine tétracétate disodique monoferrique, chélate I/I (système I); l'éthylène diamine tétracétate disodique monoferreux, chélate I/I (système II); l'éthylène diamine tétracétate disodique monoferreux associé à l'ascorbate monosodique en quantité équimoléculaire (système III). Quant aux systèmes IV et V, ils sont composés respectivement des systèmes II et III et d'une solution de peroxyde d'hydrogène introduite, séparément, en quantité équimoléculaire par rapport aux systèmes.

Les systèmes I, II et III sont préparés sous atmosphère inerte (azote), par réaction en solution aqueuse désoxygénée d'éthylène diamine tétracétate tétrasodique sur les sulfates ferreux ou ferrique et sont conservés en tubes scellés sous azote. Les solutions de peroxyde d'hydrogène sont préparées extemporanément par dilution de peroxyde d'hydrogène concentré de titre vérifié.

L'étude toxicologique a été réalisée sur des souris albinos mâles (Swiss), de poids voisin de 20 g, par injection intrapéritonéale, le volume total de liquide injecté étant inférieur à 0,5 ml dans tous les cas. Pour les systèmes IV et V, l'injection du peroxyde d'hydrogène *in situ* suit immédiatement celle des systèmes ferreux. Le critère de toxicité utilisé est la DL_{50}



au 30e jour (DL_{50}/30), c'est-à-dire la dose tuant 50 % des animaux en 30 jours, établie à partir du probit de mortalité et de la dose en échelle arithmétique.

Au cours des essais, les variations léthales et pondérales ont été suivies en fonction du temps. Les morts, quand elles se produisent, surviennent en général dans un état de déshydratation qui accompagne un syndrome hémorragique.

Les toxicités des différents systèmes sont exprimées en millimoles par kilogramme souris, relativement à la concentration en EDTA-fer.

Enfin, nous avons déterminé dans des conditions identiques la toxicité du peroxyde d'hydrogène, prise comme toxicité de référence et à laquelle il a été attribué, par rapport aux systèmes, une valeur arbitraire égale à l'unité.

Les résultats obtenus sont réunis ci-dessous :

	$DL_{50}/30$ (mmol/kg souris).	Toxicité relative (par rapport à H_2O_2).
Peroxyde d'hydrogène	7,20	1,0
Système I	1,63	4,4
» II	0,72	10,0
» III	0,59	12,2
» IV	0,20	36,0
» V	0,16	45,5

La courbe de mortalité en fonction du temps, établie avec les six préparations sur 180 souris, pour des doses léthales comprises entre 16 et 84 %, met en évidence une distribution trimodale de la léthalité (*fig.* 1), les valeurs maximales des pics étant situées aux 2e, 8e et 12e jours. La courbe de poids traduit deux variations pondérales significatives, la première comprise entre le temps zéro et le 7e jour, la seconde du 7e au 15e jour (*fig.* 1).

La toxicité des systèmes ne peut s'expliquer par un effet cumulatif des différents constituants, comme le montrent les valeurs de toxicité relative.

Leur activité chimique a été liée (2,6) à la formation de radicaux libres hydroxyles HO engendrés par transfert d'électron, soit à partir du peroxyde d'hydrogène par réaction de Fenton, soit à partir de l'oxygène moléculaire. Ce mode d'action explique sans doute les analogies qui existent entre les phénomènes observés et ceux provoqués par les radiations ionisantes tant sur la distribution de la mortalité (1) que sur les variations pondérales (3).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) M. K. AUSTIN, M. MILLER et H. QUASTLER, *Radiation Research*, 5, 1956, p. 303.

(2) A. CIER et C. NOFRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1523.

(3) L. F. LAMERTON, L. A. ELSON, E. B. HARRIS et W. R. CHRISTENSEN, *Brit. J. Radiol.*, 26, 1953, p. 510 et 568.

(4) G. SCHOLES et J. WEISS, *Radiation Research*, Supplément I, 1959, p. 177.

(5) G. SCHWARZENBACH et coll., *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1798; 34, 1951, p. 576 et 1503.

(6) J. WEISS, *Experienta*, 9, 1953, p. 61; *Nature*, 181, 1958, p. 825.

(*Laboratoire de Chimie de la Section technique*, 108, *boulevard Pinel, Paris*, 3e; *et Laboratoire de Pharmacie chimique et pharmacologie de la Faculté Mixte de Médecine et Pharmacie de Lyon.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Étude électromyographique des pseudo-aspects de dégénérescence musculaire observés parfois à la suite de lésions corticales.* Note (*) de MM. **René Humbert**, **Paul Laget** et **Donatien Guihard**, présentée par M. Léon Binet.

Réponse myotonique aux excitations électriques de longue durée au cours d'un syndrome cortical. Électromyogramme montrant une activité répétitive prolongée d'unités motrices saines ne présentant aucun signe de dégénérescence neurogène. Discussion des mécanismes neuro-physiologiques possibles à l'origine de cette activité.

Dans certains cas très rares de lésions corticales diffuses portant plus spécialement sur la région pariéto-temporale, on peut observer des paralysies d'allure radiculaire ou périphérique, se traduisant à l'examen électrique par une « *réaction de ralentissement* » (R. R.) semblable à celle qu'on observe dans les dégénérescences walleriennes d'origine neurogène.

La clinique et le caractère en général fugace de la R. R. interdisait *a priori* de conclure malgré l'identité surprenante des réactions électriques, à l'existence d'une véritable dégénérescence.

Les auteurs ont eu l'occasion d'examiner un cas de ce genre dans lequel le ralentissement particulièrement accentué donnait à la réponse musculaire aux excitations galvaniques tous les caractères de la contraction myotonique.

Grâce à un dispositif spécial d'excitation (stimulateur télécommandé) ne perturbant pas l'enregistrement de l'activité bioélectrique musculaire, ils ont pu pratiquer l'étude électromyographique des contractions très prolongées déclenchées par des stimulus de longue durée (300 ms).

L'électromyogramme s'est révélé tout à fait différent de celui observé dans les dégénérescences neurogènes périphériques.

En effet, on ne constate pas de potentiels de *fibrillation provoquée*, mais une activité répétitive de longue durée d'unités motrices d'aspect sensiblement normal.

L'interprétation de ce phénomène est délicate, mais il leur paraît possible, compte tenu des observations qu'ils ont pu faire antérieurement sur les mécanismes du ralentissement de la contraction musculaire [1] de proposer une explication.

Le stimulus déclenchant serait l'excitation des fibres sensitives cutanées, les courants stimulants de longue durée utilisés ne présentant pas, tout au moins dans certains cas, un voltage suffisant pour provoquer la réponse des fibres nerveuses motrices.

Les influx centripètes parviendraient à des motoneurones dont l'état central d'excitation serait profondément perturbé, du fait de la lésion

corticale, et amèneraient ainsi le déclenchement d'une activité répétitive prolongée de ces neurones.

Notons qu'au cours de ces expériences il leur est apparu que le relèvement du niveau de vigilance du patient était susceptible de raccourcir notablement la durée de l'activité électromyographique et de la contraction musculaire qu'elle conditionne.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) R. Humbert, A. Dehouve et P. Laget, *Journal de Radiologie et d'Électrologie*, 39, 1958, p. 737.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Note préliminaire sur la chimiothérapie expérimentale de la fièvre aphteuse.* Note (*) de MM. **Jean Verge**, **Raymond Ferrando**, **Nguyen P. Buu-Hoï**, Mme **Léone Dhennin**, MM. **Michel Sy** et **Louis Dhennin**, présentée par M. Gaston Ramon.

Il est montré que certaines substances chimiques, en particulier le 1-nitroso 2-naphtol, possèdent une activité chimiothérapeutique vis-à-vis de l'infection expérimentale du cobaye par le virus de la fièvre aphteuse.

On sait que si les infections dues aux virus pathogènes de grandes et moyennes dimensions peuvent souvent être influencées par des substances chimiques ([1]), le problème de la chimiothérapie des maladies provoquées par des virus de petites dimensions reste encore à peu près entier; le virus de la fièvre aphteuse appartient à ce dernier groupe, puisqu'il s'agit de corpuscules dont le diamètre est seulement de l'ordre de 10 mμ. Récemment, des tentatives d'inhibition chimique de virus végétaux de dimensions analogues, comme par exemple le virus de la mosaïque du tabac, ont été effectuées ([2]), et il nous a semblé intéressant d'étudier, de notre côté, l'action de certaines substances chimiques antibactériennes et antimétaboliques dont nous avons effectué la synthèse sur l'évolution de l'infection expérimentale du cobaye par le virus de la fièvre aphteuse.

Deux variétés de ce virus ont été utilisées au cours de nos recherches : d'une part, le virus O (type Vallée), d'origine bovine adapté au cobaye, et d'autre part, le virus A (type Vallée). L'inoculation de ces virus se fait par voie intradermique dans le coussinet plantaire de la patte postérieure gauche des cobayes, à raison de 0,25 ml de virus aphteux dilué au 1/500e. L'administration des substances chimiques éprouvées est effectuée 2 h avant cette inoculation, et poursuivie à raison d'une ou de deux injections par jour. Les injections sont faites par la voie sous-cutanée, parfois par la voie intrapéritonéale, les produits étant dissous ou mis en suspension dans l'huile ou dans l'eau.

Chez les animaux témoins, on assiste à une généralisation de la fièvre aphteuse au bout de 48 h. La notation concernant les lésions observées est représentée par les sigles suivants :

1° aphte primaire au niveau de la patte inoculée avec le virus, cette lésion étant plus ou moins importante selon le nombre de traits horizontaux (≠, ≢);

2° extension à la deuxième patte postérieure, par formation d'aphtes secondaires, le nombre de traits horizontaux correspondant à la grosseur des aphtes (≠ ⁄, ≢ ⁄, ≢ ≠, etc.);

3° *a* correspond à la généralisation de l'infection aux pattes antérieures;

4° *b* correspond enfin à la généralisation à la cavité buccale.

Dans ces conditions, les cobayes témoins ont donné les résultats suivants :

Virus O.

Animal.	1er jour.	2e jour.
1....	≠ . . .	≢ ≢ *a* .
2....	≠ . . .	≢ ≠ *a* .
3....	≠ . . .	≢ ≢ *a* .
4....	≠ . . .	≢ ≢ . *b*
5....	≢ . . .	≢ ≢ *a* .

Virus A.

Animal.	1er jour.	2e jour.	3e jour.
1....	≢ ⌿ . .	≢ ≢ . .	≢ ≢ *a b*
2....	≢ ≠ . .	≢ ≢ *a* .	≢ ≢ *a* .
3....	≢ ≠ . .	≢ ≢ *a* .	≢ ≢ *a* .
4....	≢ . . .	≢ ≢ *a b*	≢ ≢ *a b*
5....	≢ ≠ . .	≢ ≢ *a b*	≢ ≢ *a b*

Parmi une vingtaine de substances étudiées, les suivantes ont manifesté une action retardatrice plus ou moins importante vis-à-vis de l'infection : 1° 1-nitroso 2-naphtol (I); 2° azine du 2-(3.4-diméthoxybenzoyl) thiophène (II); 3° thiosemicarbazone de l'isatine (III); 4° isonitrosomalonylguanidine (IV); 5° 1-nitroso 2-naphtol 3.6-disulfonate de sodium (V); 6° *ortho*-nitrophénol (VI); 7° 4-nitroquinoléine 1-oxyde (VIII). La substance qui s'est révélée jusqu'à présent la plus efficace est le 1-nitroso 2-naphtol, qui, par administration de deux injections intrapéritonéales par jour à une dose de 10 mg/kg chacune, a donné les résultats suivants :

Virus O.

Animal.	1er jour.	2e jour.	3e jour.	4e jour.
6..........	. . . .	. . . .	. . . .	. . . .
7..........	⌿ . . .	⌿ . . .	⌿ . . .	⌿ . . .
8..........	. . . .	. . . .	. . . .	. . . .
9..........	. . . .	. . . .	. . . .	. . . . (*)
10..........	. . . .	. . . .	. . . . (**)	

(*) Mort.
(**) Mort (arrêt du traitement).

Virus A.

Animal.	1er jour.	2e jour.	3e jour.	4e jour.
11..........	⌿ . . .	⌿ . . .	⌿ . . .	⌿ . . .
12..........	⌿ . . .	⌿ . . .	⌿ . . .	⌿ . . .
13..........	⌿ . . .	⌿ . . .	⌿ . . .	⌿ . . .
14..........	⌿ . . .	≠ . . .	≠ . . .	≠ . . .

Les résultats concernant les autres substances sont résumés ci-dessous :

Substance II (10 mg/kg), *virus A.*

Animal.	1er jour.	2e jour.	3e jour.
15...	⌿ . . .	≠ . . .	≢ ≢ . .
16...	⌿ . . .	⌿ . . .	⌿ . . .
17...	. . . .	. . . .	. . . .
18...	⌿ . . .	≠ ≠ *a* .	≢ ≢ *a* .

Substance III (20 mg/kg), *virus O.*

Animal.	1er jour.	2e jour.	3e jour.
19...	≢ ≢ . .	≢ ≢ . .	≢ ≢ *a* .
20...	≠ . . .	≢ ⌿ . .	≢ ≢ *a* .
21...	≠ . . .	⌿ . . .	≢ . . .

Substance IV (15 mg/kg), *virus O.*

Animal.	1er jour.	2e jour.	3e jour.
22...	⌿ . . .	≠ . . .	≠ . . . (*)
23...	. . . .	≢ . . .	≢ . . .
24...	. . . .	≢ . . .	≢ . . *b*
25...	≠ . . .	≢ . . .	≢ ≠ . .

(*) Mort

Substance V (15 mg/kg), *virus O.*

Animal.	1er jour.	2e jour.	3e jour.
26...	≢ . . .	≢ ≢ . .	≢ ≢ . .
27...	. . . .	. . . .	≢ ≠ *a* .
28...	⌿ . . .	≢ ⌿ . .	≢ . . .

Substance VI (15 mg/kg), *virus O*.

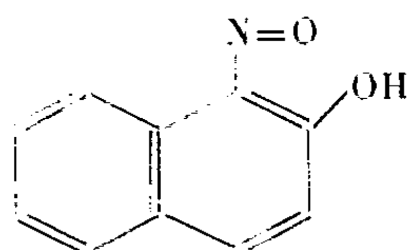
Animal.	1er jour.	2e jour.	3e jour.
29...	≠ . . .	≠ . . .	≠ . *a* .
30...	≠ . . .	≠ . . .	≠ ≠ *a* .
31...	≠ . . .	≠ . . .	≠ . *a* .

(*) Mort.

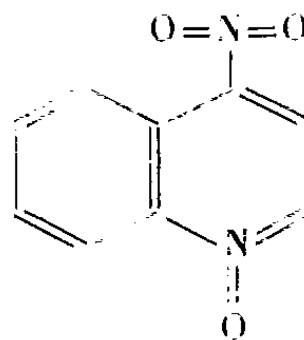
Substance VII (10 mg/kg), *virus O*.

Animal.	1er jour.	2e jour.
32...	. . . .	. . . . (*)
33...	. . . .	. . . .
34...	≠ . . .	≠ . . .
35...	≠ . . .	≠ . . .

Il est à remarquer que les deux substances qui semblent être les plus actives (bien qu'elles soient également toxiques aux doses utilisées), à savoir le 1-nitroso 2-naphtol et le 4-nitroquinoléine 1-oxyde, possèdent par ailleurs des propriétés biologiques intéressantes et ont des structures chimiques assez voisines. Le 1-nitroso 2-naphtol possède en effet une forte



(I)



(II)

activité bactériostatique vis-à-vis des germes à Gram positif et négatif, dont il inhibe *in vitro* la croissance aux concentrations suivantes :

Klebsiella : 1/32 000e; *E. coli* : 1/32 000e; Staphylocoque (souche Londres) : 1/64 000e; Staphylocoque (souche 133) : 1/64 000e; Streptocoque : 1/32 000e; Entérocoque : 1/16 000e; *Proteus* : 1/64 000e.

Quant au 4-nitroquinoléine 4-oxyde, on sait que c'est une substance cancérigène, provoquant des tumeurs aussi bien par badigeonnage que par injection. Nous poursuivons ces recherches en vue, d'une part, de réduire la toxicité des substances déjà étudiées, et d'autre part, de trouver des substances actives nouvelles.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) *Cf.* N. P. Buu-Hoï, P. Gley, N. D. Xuong et A. Bouffanais, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2582; N. P. Buu-Hoï, A. Bouffanais, P. Gley, N. D. Xuong et N. H. Nam, *Experimentia*, 12, 1956, p. 73.

(2) *Voir* par exemple G. Kooistra, *Acta Botan. Neerl.*, 8, 1959, p. 373.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national de géographie, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union géographique internationale**, qui se tiendra à Stockholm, du 6 au 12 août 1960, est ainsi constituée :

M. **Henri Gaussen**, Correspondant de l'Académie; MM. **Max Sorre**, **Georges Chabot**, **Pierre Birot**, **Jean Dresch**, **André Guilcher**, **Pierre George**, **Aimé Perpillou**, **Charles Robequain**, **Jean Despois**, Mme **Jacqueline Beaujeu-Garnier**, MM. **Jean Tricart**, **Paul Veyret**, **Max Derruau**, **Francis Ruellan**, **André Journaux**, **Pierre Monbeig**, **René Clozier**, **Louis Hurault**, **André Cholley**, Mlle **Miriem Foncin**, M. **André Libault**.

La séance est levée à 16 h 35 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 MAI 1960.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 8 juin au lieu du lundi 6.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX, PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Jacques Bourcart**, élu Membre de la Section de géographie et navigation le 28 mars 1960 en remplacement de M. *Georges Durand-Viel*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le Président donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 14 mai 1960, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **Paul Montel** signale la présence de M. **Siméon Stoïlov**, Membre de l'Académie des sciences de Roumanie, Professeur à l'Université de Bucarest. Il souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Jean Coulomb** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Astronomie par la mort de M. *Georges Darmois*.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 15 mai 1950 et enregistré sous le n° 12.689 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Médecine et Chirurgie.

La brochure suivante est présentée par M. **Robert Courrier** :

Pierre Curie, sa vie, son œuvre. (Centième anniversaire de sa naissance), par Jacques Nicolle.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Contribution à la théorie à interaction non locale de Heitler-Arnous. Application au calcul du moment magnétique anomal du nucléon*, par Yvonne Héno (Thèse, Paris).

2° *Étude des constantes des équilibres isotopiques du deutérium entre l'eau et les hydrures des métalloïdes de la deuxième famille*, par Danièle Marx (Thèse, Paris).

ÉLECTIONS, DÉSIGNATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Paul Fournier** est élu Correspondant pour la Section de Botanique, en remplacement de M. *Henri Perrier de La Bâthie*, décédé.

M. **André Couder** est désigné pour faire une *Lecture* dans la séance publique solennelle des cinq Académies, le 25 octobre 1960.

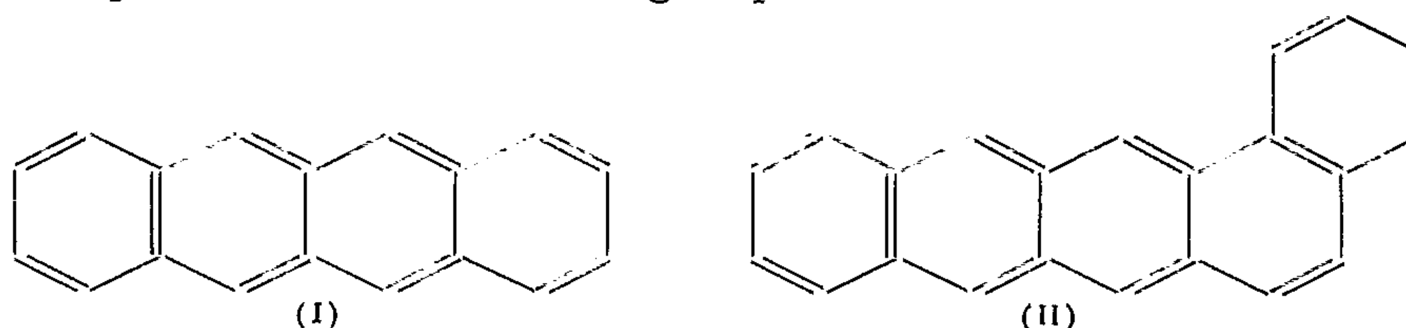
MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

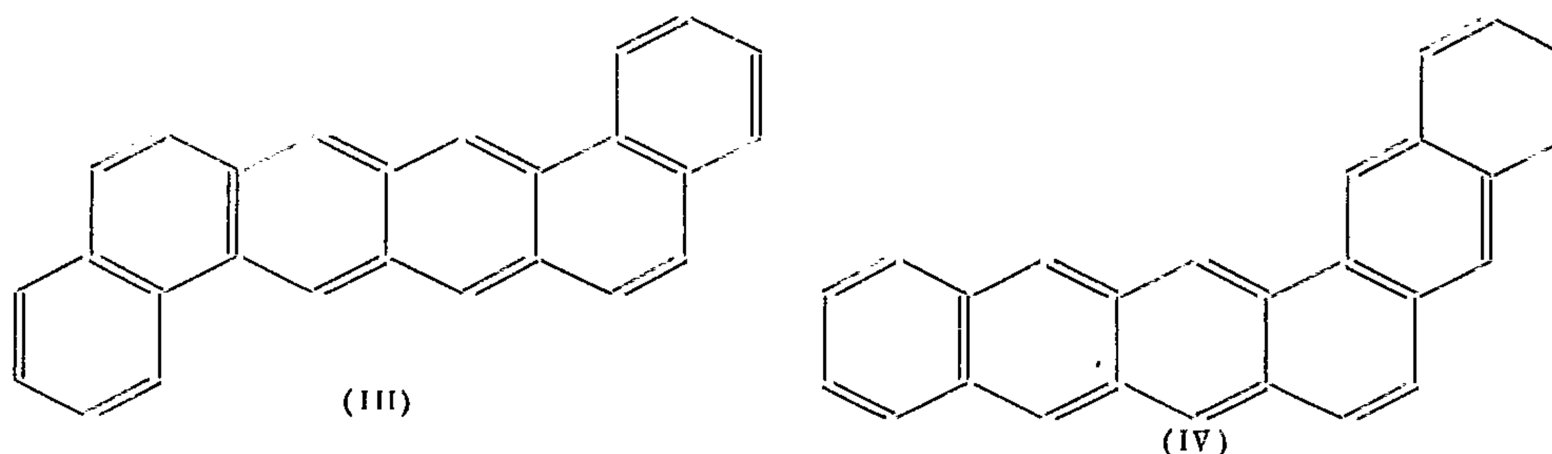
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Activité cancérogène d'hydrocarbures polycycliques dérivés du naphtacène.* Note (*) de MM. **Antoine Lacassagne**, **Nguyen P. Buu-Hoï** et **François Zajdela**.

Avec deux hydrocarbures qui possèdent un noyau naphtacène dans leur molécule, le naphto-[2'.3'-3.4] pyrène et le phénanthro-[2'-3'-3.4] pyrène, on a obtenu la production de sarcomes chez la Souris. Le premier de ces corps, beaucoup plus actif que le second, est présent dans le goudron de fumée de tabac.

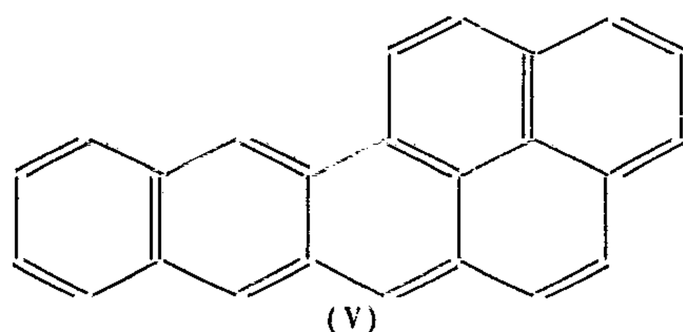
De très nombreux hydrocarbures polycycliques, déjà reconnus cancérogènes, se rangent chimiquement dans des catégories structurales très précises; par exemple les groupes de l'anthracène, du pyrène, du phénanthrène, etc. D'autres structures ont été considérées comme défavorables à la cancérogénèse, et, de fait, ne correspondaient jusqu'ici à aucun dérivé actif. C'était le cas du groupe du naphtacène (I), hydrocarbure tétracyclique linéaire, reconnu inactif par plusieurs auteurs ([1]); certains de ses dérivés (1.2-benzonaphtacène (II), 1.2-7.8-dibenzonaphtacène (III), naphto-[2'.3'-1.2] naphtacène (IV), avaient également été trouvés totalement dépourvus d'activité oncogénique.



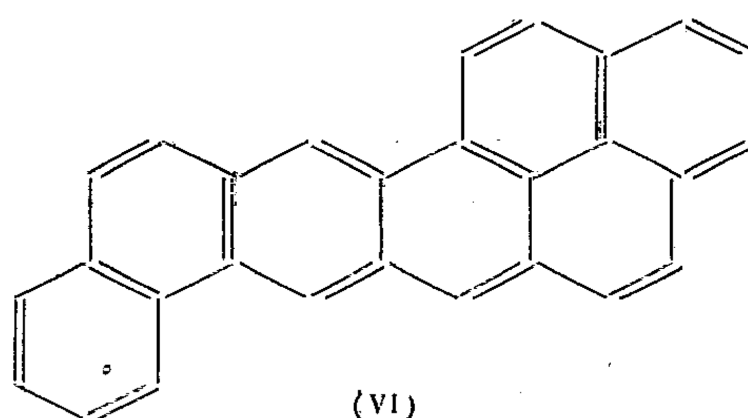


Malgré ces échecs, et en raison de la présence d'hydrocarbures naphtacéniques dans des matériaux biologiquement intéressants [goudron de fumée de tabac ([2]), produits de la pollution atmosphérique], nous avons recherché l'activité cancérogène de deux dérivés du naphtacène : le naphto-[2'.3'-3.4] pyrène (V) et le phénanthro-[2'.3'-3.4] pyrène (VI).

Ces deux hydrocarbures, le premier hexacyclique et le second heptacyclique, ont été synthétisés dans notre laboratoire de Chimie organique, avec la collaboration de M[lle] D. Lavit. Ils ont été testés sur des souris de la lignée XVII *nc* de l'Institut du Radium, selon notre technique habi-



(V)



(VI)

tuelle d'injections sous-cutanées : 0,6 mg de produit dissous dans 2/10e de millilitre d'huile d'olive, neutralisée et stérile, introduits sous la peau du flanc droit; trois injections semblables à un mois d'intervalle.

1° *Naphto*-[2'.3'-3.4] *pyrène*. — Sur 20 animaux (10 ♂ et 10 ♀), 17 ont survécu de 128 à 302 jours. Un mâle, mort au 129e jour était atteint d'adénomes pulmonaires. Huit souris, soit quatre de chaque sexe, ont développé des sarcomes au lieu des injections, entre les 160e et 295e jours après le début du traitement. La latence moyenne a été de 214 jours chez les mâles et de 169 jours chez les femelles.

2° *Phénanthro*-[2'.3'-3.4] *pyrène*. — Cette substance a été employée sur plus de 60 animaux, afin d'augmenter les chances d'obtenir la très longue survie de certains d'entre eux. Effectivement, des sarcomes sont apparus chez deux femelles au 454e et 468e jours après le début du traitement. Trois mâles sont encore vivants, sans tumeur.

L'activité cancérogène du naphto-[2'.3'-3.4] pyrène est donc nettement établie (index de sarcomogénèse = 26); elle se manifeste aussi avec le second de ces hydrocarbures, mais à un degré beaucoup plus faible. Ces résultats, bien que préliminaires, montrent déjà que la présence d'un enchaînement naphtacène, dans la structure moléculaire d'un hydrocarbure aromatique condensé, ne constitue pas un empêchement à l'apparition du pouvoir cancérogène. Du point de vue pratique, il est intéressant de noter que le naphto-[2'.3'-3.4] pyrène fait partie, avec le 3.4-benzopyrène, le 3.4-8.9- et le 3.4-9.10-dibenzopyrènes ([3]), d'une tétrade d'hydrocarbures fortement sarcomogènes, présents dans le goudron de la fumée de tabac.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) J. W. Cook, I. Hieger, E. Kennaway et W. Mayneord, *Proc. Roy. Soc.* (B), 111, 1932, p. 455; J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1412; M. Oesterlin, *Klin. Wschrft.*, 16, 1937, p. 1598.

(2) E. L. Wynder et G. Wright, *Cancer*, 10, 1957, p. 255.

(3) *Cf.* A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1477.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Luminescence des dérivés deutérés du benzène, d_1 et d_2-para, en solution étendue dans le cyclohexane à la température de l'azote liquide.* Note de MM. **Claude Courpron, Robert Lochet, Yves Meyer** et **Auguste Rousset.**

On compare la structure vibrationnelle des spectres de luminescence des dérivés deutérés du benzène, d_1 et d_2-para, à ceux des benzènes d_0 et d_6. En changeant la vitesse de refroidissement des solutions étendues de d_0 et de d_6 dans le cyclohexane, on peuple de façon différente deux « sites » du réseau cristallin du cyclohexane, on fait ainsi varier l'intensité relative des composantes des doublets observés en absorption et en luminescence.

Dans une précédente Note [1], nous avons montré que les spectres de luminescence des benzènes C_6H_6 et C_6D_6 étaient constitués par des bandes très fines. Pour les bandes les plus intenses, on peut résumer l'interprétation vibrationnelle de la façon suivante : la transition S → S est constituée par la progression $\varepsilon_g^+ + n\alpha_{1g}$ [où $\varepsilon_g^+ = 606$ cm^{-1} pour $C_6H_6(d_0)$ et 578 cm^{-1} pour C_6D_6 (d_6), et $\alpha_{1g} = 992$ cm^{-1} pour d_0 et 945 cm^{-1} pour d_6]; pour la transition T → S, on observe trois progressions de même raison que pour S → S, avec comme raies origines respectivement 992, 1177 et 1585 pour d_0, 867 et 1556 pour d_6, l'intensité augmentant avec la fréquence de la raie origine.

L'interprétation vibrationnelle des principales bandes des spectres S → S et T → S des dérivés deutérés du benzène, d_1 et d_2-para (que nous avons obtenus dans les mêmes conditions que ceux des dérivés d_0 et d_6) peut se déduire très simplement de notre analyse des spectres du benzène (d_0) et de leurs fréquences Raman [2].

I.1. C_6H_5D (d_1), *transition* S → S (*fig.* 1 *b*). — Dans cette molécule de symétrie C_{2v}, à la raie $\varepsilon_g^+ = 606$ cm^{-1} de d_0 doivent correspondre deux fréquences voisines de type α_1 et β_1 (en Raman, les deux raies correspondantes sont confondues en 602 cm^{-1}) tandis que la fréquence α_1 équivalente à la raie totalement symétrique de d_0 est observée en 980 cm^{-1}. Cependant les fortes bandes de la progression S → S de ce dérivé d_1 sont doubles à partir de la seconde (*fig.* 1 *b*). On peut expliquer ce phénomène en remarquant que la bande $\varepsilon_g^+ = 1585$ de d_0 éclate ici en 1593 (α_1) et 1576 (β_1). On peut donc prévoir trois progressions de même raison 980 cm^{-1}, à partir des raies origines 602, 1576 et 1593 cm^{-1}, mais les deux premières ne sont pas résolues $(1576 \simeq 980 + 602)$ et l'on observe seulement des doublets; on comprend alors la variation d'intensité relative des composantes d'un doublet qui correspondent à des valeurs différentes de n.

I.2. C_6H_5D (d_1), *transition* T → S (*fig.* 1 *a*). — Comme la raie 602 $(\alpha_1 + \beta_1)$ paraît très faiblement, on doit expliquer le dédoublement des bandes de la progression la plus intense par la double raie origine 1576

et 1593; corrélativement ces deux composantes gardent la même intensité relative dans toute la progression. On observe également la progression $1177 + 980\,n$ d'intensité moyenne et la progression 980 n d'intensité beaucoup plus faible ([3]).

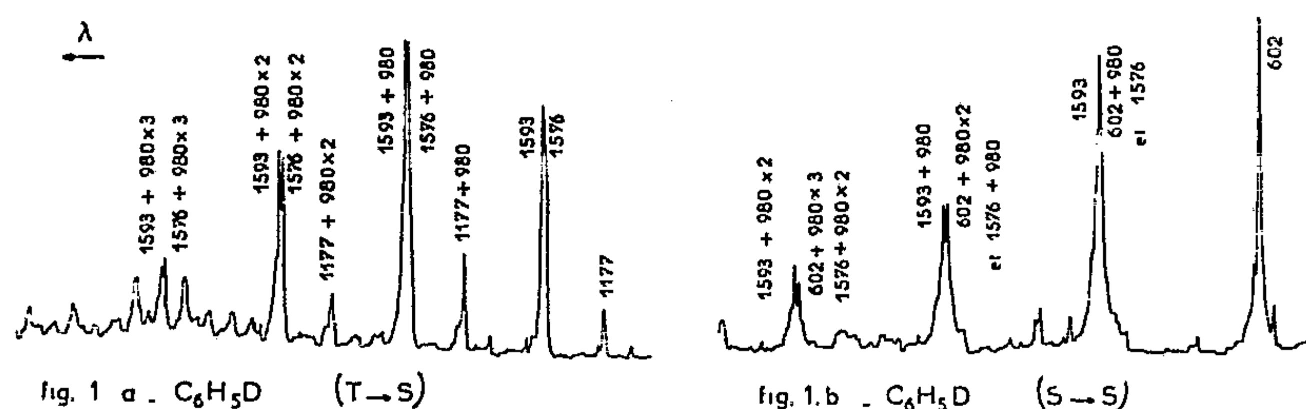


fig. 1 a. C_6H_5D (T → S) fig. 1.b. C_6H_5D (S → S)

I.3. $C_6H_4D_2$ (d_2-*para*), *transition* S → S (*fig.* 2 *b*). — A la fréquence 606 (ε_g^+) de d_0 correspondent dans cette molécule de symétrie D_{2h}, les fréquences 595 (β_{2g}) et 599 (α_{1g}) et à la fréquence 1595 (ε_g^+) de d_0 correspondent les fréquences 1570 (β_{2g}) et 1587 (α_{1g}), tandis que la fréquence 992 de la raie totalement symétrique se retrouve en 978. Toutes ces fréquences ont été observées en Raman ([2]). Si comme pour d_1 on admet que les trois progressions de raison 970 cm^{-1} et d'origine 595, 599 et 1570 sont confondues, on explique le dédoublement des fortes bandes du spectre, à partir de la seconde, en deux raies d'intensité relative variable. Notre valeur expérimentale de la raison 970 cm^{-1} est légèrement inférieure à la fréquence Raman de la raie symétrique correspondante.

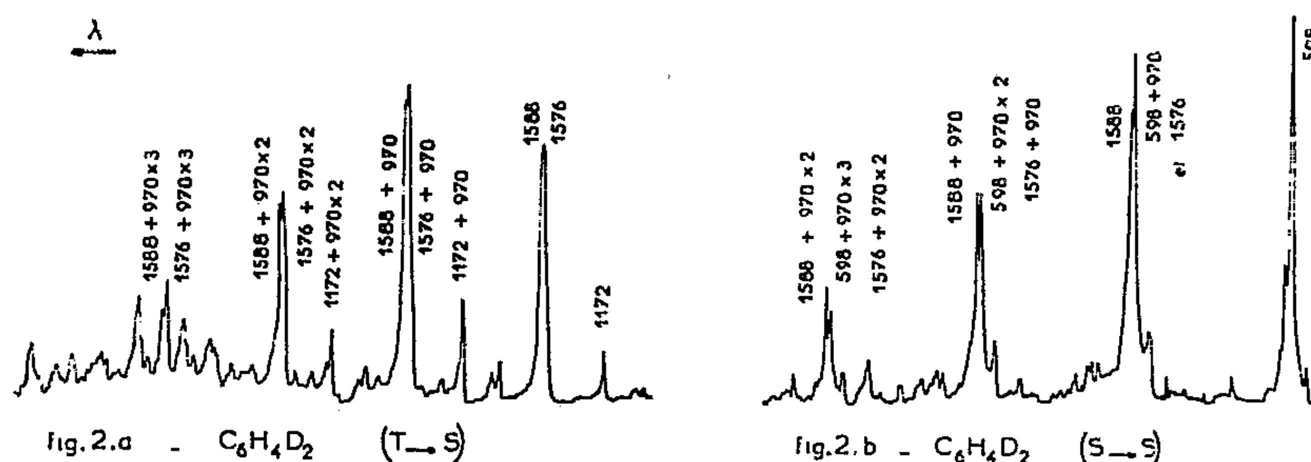


fig. 2.a — $C_6H_4D_2$ (T → S) fig. 2.b — $C_6H_4D_2$ (S → S)

I.4. $C_6H_4D_2$ (d_2-*para*) *transition* T → S (*fig.* 2 *a*). — On trouve principalement quatre progressions de même raison 970 cm^{-1}, d'intensités très variables et dont les raies origines sont respectivement : 1570 et 1587 pour la plus forte, 1173 (α_{1g}) pour la moyenne, 909 (β_{2g}) et 970 cm^{-1} (α_{1g}) pour les plus faibles : les fréquences 909 et 1173 correspondent à l'éclatement de la raie $\varepsilon_g^- = 1177$ de d_0 ([4]).

II. Suivant la vitesse de refroidissement de nos solutions étendues dans le cyclohexane, nous observons une ou deux raies correspondant au même niveau de vibration.

Les clichés de la figure 3 se rapportent à la transition S → S du benzène d_0 (C_6H_6); le spectre 3 *a* est obtenu sur une solution rapidement refroidie par immersion dans l'azote liquide; le spectre 3 *b* correspond à un refroidissement plus lent (seul le fond de la cuve en aluminium renfermant la solution plonge dans l'azote liquide). Les clichés de la figure 4 se rapportent à la transition S → S du benzène d_6 (C_6D_6). Pour ces deux composés, un refroidissement rapide provoque l'apparition d'une seconde composante dont l'intensité relative est d'autant plus grande que le refroidissement est plus rapide : c'est ainsi qu'avec C_6H_6 la raie commune aux deux spectres *a* et *b* est devenue la plus faible dans le cas *a* du refroidissement rapide. Ces doublets s'observent également en absorption et en phosphorescence (T → S) : leur largeur est voisine de 80 cm^{-1} en fluorescence et en absorption et de 50 cm^{-1} en phosphorescence.

Des doublets (ou des multiplets) ont été obtenus par Shpolsky et ses collaborateurs (5), par Mme L. Pesteil et Mlle A. Ciais (6) dans le cas où le

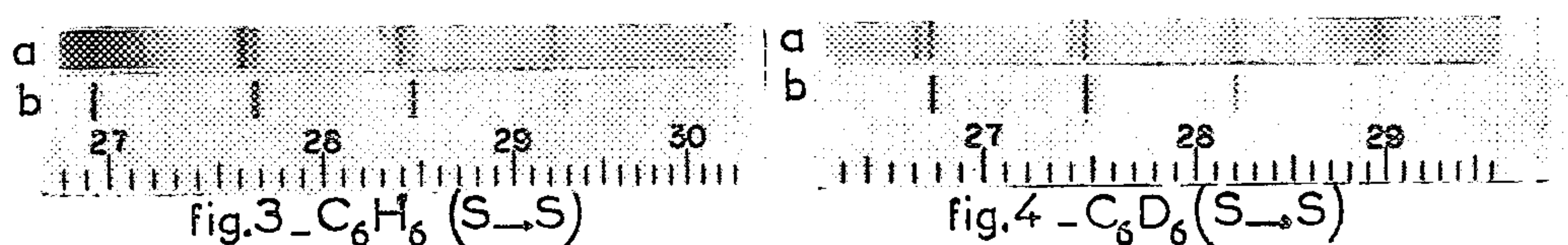


fig.3 _ C_6H_6 (S→S)   fig.4 _ C_6D_6 (S→S)

solvant cristallisé est un carbure aliphatique normal; en particulier Mme L. Pesteil (7) en analysant le spectre de fluorescence des naphtalènes H et D dans le pentane à 20° K a obtenu des doublets de largeur moyenne 35 cm^{-1}. Cette multiplicité des raies correspondant à un même niveau de vibration est liée à l'existence de différents « sites » possibles pour la molécule de soluté dans le réseau cristallin du solvant, d'où des valeurs légèrement différentes de l'énergie électronique de la molécule du soluté suivant son environnement.

(1) C. Courpron, R. Lochet, Y. Meyer et A. Rousset, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3095.

(2) S. Brodersen et A. Langseth, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk*, 1, n° 7, 1959, p. 3.

(3) Comme ce spectre a été obtenu avec un spectrographe à prisme d'uviol, les raies origines 1177 et 980 sont plus fortement absorbées que 1576. Les comparaisons d'intensité se rapportent à des spectres obtenus avec une optique de quartz.

(4) Dans le spectre T → S de d_1, on trouve également la progression 1076 + 980 n qui est l'analogue de 1073 + 970 n de d_2-para, mais elle est d'intensité très faible.

(5) E. V. Shpolsky, *Optique et Spectroscopie*, 4, 1958, p. 620; E. V. Shpolsky et L. A. Klimova, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 23; T. N. Bolotnikova, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 29.

(6) A. Ciais et L. Pesteil, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311; P. Pesteil et A. Ciais, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1795; L. Pesteil et A. Ciais, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 528.

(7) L. Pesteil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 497.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Laboratoire d'Optique moléculaire.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Dualité pour les égalités booléennes.*
Note (*) de M. Léon Le Blanc, transmise par M. Gaston Julia.

Une correspondance biunivoque est établie entre les égalités booléennes sur un ensemble donné et certaines classes de relations d'équivalence sur cet ensemble. La correspondance établie obéit aux lois de la dualité.

1. Une *égalité booléenne* sur un ensemble Δ est un couple (B, E) où B est une algèbre booléenne et E est une fonction de $\Delta \times \Delta$ dans B telle que, pour tout s, t, u dans Δ,

(1.1) $$E(s, s) = 1,$$

(1.2) $$E(s. t) = E(t, s),$$

(1.3) $$E(s, u) \wedge E(u, t) \leqq E(s, t),$$

(1.4) B est engendrée par l'image de E i. e., par $E(\Delta \times \Delta)$.

Par définition, une *relation d'équivalence* sur Δ est une fonction de $\Delta \times \Delta$ dans $\bigcirc$ (où $\bigcirc$ est l'algèbre booléenne de deux éléments) satisfaisant (1.1), (1.2), (1.3) et (1.4).

2. Soit Δ un ensemble non vide et dénotons par Φ l'ensemble de toutes les relations d'équivalence sur Δ. L'ensemble Φ est muni d'une topologie en le considérant comme sous-espace de l'espace de toutes les fonctions de $\Delta \times \Delta$ dans $\bigcirc$, celui-ci étant muni de la topologie produit (la topologie sur $\bigcirc$ est la topologie discrète). L'espace Φ est un espace booléen (i. e., compact selon Hausdorff et totalement disconnexe). Une correspondance biunivoque est établie entre les sous-espaces (non vides) compacts de Φ et les égalités booléennes sur Δ.

Si Ψ est un sous-espace (non vide) compact de Φ, alors l'*égalité booléenne duale* de Ψ est le couple (B, E) où B est l'algèbre booléenne duale de Ψ et E est définie par

$$E(s, t) = \{\varphi : \varphi \in \psi, \varphi(s, t) = 1\}$$

pour tout s, t dans Δ. Si (E, B) est une égalité booléenne sur Δ, alors l'*espace dual* de (B, E) est le sous-espace Ψ de Φ tel que $\varphi \in \Psi$ si et seulement si il existe un homomorphisme v de B sur $\bigcirc$ tel que

$$\varphi(s, t) = v E(s, t)$$

pour tout s et t dans Δ. L'espace Ψ est compact et homomorphe avec l'espace dual de B.

THÉORÈME I. — *Si* (B, E) *est une égalité booléenne sur* Δ *et* Ψ *est l'espace dual de* (B, E), *alors l'égalité booléenne duale de* Ψ *est isomorphe avec* (B, E); *si* Ψ *est un sous-espace compact non vide de* Φ *et si* (B, E) *est l'égalité booléenne duale de* Ψ, *alors l'espace dual de* (B, E) *est* Ψ.

THÉORÈME II. — *Si* (B_1, E_1) *et* (B_2, E_2) *sont des égalités booléennes sur* Δ *avec* Ψ_1 *et* Ψ_2 *comme duals respectifs, alors* (B_2, E_2) *est un quotient de* (B_1, E_1) *si et seulement si* Ψ_2 *est un sous-espace de* Ψ_1.

Il s'ensuit que si (B, E) est l'égalité booléenne duale de l'espace Φ de toutes les relations d'équivalence sur Δ, alors (B, E) est l'égalité booléenne « libre » sur Δ, en ce sens que toute autre égalité booléenne sur Δ est un quotient de (B, E).

3. Les symboles Δ et Φ ont la même signification que dans le paragraphe précédent. Si η est une transformation sur Δ, on étend η à une transformation $\bar{\eta}$ sur Φ par

$$(\bar{\eta}\varphi)(s, t) = \varphi(\eta s, \eta t)$$

pour tout s, t dans Δ; $\bar{\eta}$ est continue sur Φ pour toute transformation η sur Δ. Si Ψ est un sous-ensemble de Φ et G est un ensemble de transformations sur Δ, on dit que G *laisse* Ψ *invariant* si $\bar{\eta}(\Psi) \subseteq \Psi$ pour tout η dans G.

THÉORÈME II. — *Soit* (B, E) *une égalité booléenne sur* Δ, *soit* Ψ *le dual de* (B, E) *et soit* G *le semi-groupe des transformations sur* Δ *qui laissent* Ψ *invariant. Alors il existe un et un seul homomorphisme* S *de* G *dans le semi-groupe des endomorphismes de* B *tel que*

$$S(\eta)\,E(s, t) = E(\eta s, \eta t)$$

pour tout η *dans* G *et tout* s, t *dans* Δ.

4. Soit (B, E) une égalité booléenne sur Δ et soit T une opération de degré n sur Δ (n est un entier positif). On dit que (B, E) est *compatible* avec T si

$$E(s_1, t_1) \wedge \ldots \wedge E(s_n, t_n) \leqq E(T(s_1, \ldots, s_n), T(t_1, \ldots, t_n))$$

pour tout $s_1, \ldots, s_n, t_1, \ldots, t_n$ dans Δ.

L'espace des relations d'équivalence qui sont compatibles avec T est compact.

THÉORÈME IV. — *Soit* (B, E) *une égalité booléenne sur un ensemble* Δ *et soit* Ψ *le dual de* (B, E). *Si* T *est une opération sur* Δ, *alors* (B, E) *est compatible avec* T *si et seulement si toute relation d'équivalence* φ *dans* Ψ *est compatible avec* T.

(*) Séance du 16 mai 1960.

ALGÈBRE. — *Antisymétriseurs et diviseurs élémentaires.* Note de M. **Jacques Lévy-Bruhl**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Antisymétriseurs. — Soit A_n l'algèbre sur un anneau commutatif unitaire A du groupe symétrique S_n des permutations de n indices $(1, 2, \ldots, n)$. Une permutation $s \in S_n$ est notée par $s = \left|\begin{smallmatrix} 1 \\ s1 \end{smallmatrix}\right| \ldots \left|\begin{smallmatrix} p \\ sp \end{smallmatrix}\right| \ldots \left|\begin{smallmatrix} n \\ sn \end{smallmatrix}\right|$ et nous omettrons d'écrire les indices q tels que $sq = q$. L'antisymétriseur $a = (i_1 \wedge \ldots \wedge i_k)$ est l'élément de A_m,

$$a = \sum (-1)^{I+J} \left|\begin{matrix} i_1 \\ j_1 \end{matrix}\right| \ldots \left|\begin{matrix} i_k \\ j_k \end{matrix}\right|,$$

étendue aux $k\,!$ permutations j_1, j_k des indices $i_1, \ldots, i_k$, I et J étant les nombres d'inversions des suites i_p et j_q. A l'antisymétriseur a, on peut associer le groupe G_a des permutations des indices figurant dans a, et laissant fixes les autres indices.

a. Un antisymétriseur se change en son opposé dans A_n si l'on permute deux indices. Donc

$$(j_1 \wedge \ldots \wedge j_k) = (-1)^{I+J} (i_1 \wedge \ldots \wedge i_k).$$

b. Si les h indices de l'antisymétriseur b figurent dans a, $ba = ab = h\,!\,a$.

c. Si a et b n'ont aucun indice commun $ab = ba$.

d. On appelle déterminoïde $D = s.a_1 a_2 \ldots a_p$ le produit d'une permutation s par un produit d'antisymétriseurs sans indices communs. On peut l'écrire sous la forme figurée

$$D = \left|\begin{matrix} i_1 \ldots i_k \\ si_1 \ldots si_k \end{matrix}\right| \ldots \left|\begin{matrix} m_1 \ldots m_h \\ sm_1 \ldots sm_h \end{matrix}\right| \qquad \text{si} \quad a_1 = (i_1 \wedge \ldots \wedge i_k), \qquad \ldots.$$

L'ensemble des indices figurant entre deux traits verticaux est un mineur du déterminoïde. L'ordre d'écriture des mineurs est indifférent.

e. Si l'on répartit les indices i_1, i_k en p ensembles disjoints a_1, a_p, les groupes G_{a_i} sont tels que $H = \prod_{1,p} G_{a_i}$ soit un sous-groupe de G_a avec $a = (i_1 \wedge \ldots \wedge i_k)$. La considération des classes à gauche de G suivant H (resp. à droite) permet d'écrire a sous forme d'une somme de déterminoïdes dont la ligne supérieure (resp. inférieure) reste fixe, et la ligne inférieure correspond aux combinaisons distinctes d'indices de a, le nombre d'inversions des deux lignes étant de même parité. C'est la formule de Laplace (resp. Laplace duale). On peut dans tout déterminoïde remplacer un mineur par un développement de Laplace.

Exemple :

$$(1 \wedge 2 \wedge 3) = \left|\begin{matrix} 12 \\ 12 \end{matrix}\right| \cdot \left|\begin{matrix} 3 \\ 3 \end{matrix}\right| + \left|\begin{matrix} 12 \\ 23 \end{matrix}\right| \cdot \left|\begin{matrix} 3 \\ 1 \end{matrix}\right| + \left|\begin{matrix} 12 \\ 31 \end{matrix}\right| \cdot \left|\begin{matrix} 3 \\ 2 \end{matrix}\right| = \left|\begin{matrix} 12 \\ 12 \end{matrix}\right| \cdot \left|\begin{matrix} 3 \\ 3 \end{matrix}\right| + \left|\begin{matrix} 23 \\ 12 \end{matrix}\right| \cdot \left|\begin{matrix} 1 \\ 3 \end{matrix}\right| + \left|\begin{matrix} 31 \\ 12 \end{matrix}\right| \cdot \left|\begin{matrix} 2 \\ 3 \end{matrix}\right|.$$

f. Le produit de deux antisymétriseurs quelconques est une somme de déterminoïdes à deux mineurs, et ceci de deux manières différentes.

$$ab = (i_1 \wedge \ldots \wedge i_k \wedge i'_1 \wedge \ldots \wedge i'_{k'})(i_1 \wedge \ldots \wedge i_k \wedge j_1 \wedge \ldots \wedge j_h)$$
$$= k\,!\sum (-1)^{\mathrm{M}+\mathrm{I}} \begin{vmatrix} i_1 \ldots i_k & j_1 \ldots j_h \\ m_1 \ldots m_k & j_1 \ldots j_h \end{vmatrix} \ldots \begin{vmatrix} i'_1 \ldots i'_{k'} \\ m'_1 \ldots m'_{k'} \end{vmatrix}$$

si $i'_p \neq j_q$, somme étendue aux $(k+k')\,!/k\,!\,k'\,!$ combinaisons (m_p, m'_q) des indices i, i' pris k à k, les m et les m' étant des combinaisons complémentaires, I, M nombres d'inversions des suites (i, i') et (m, m'). De façon duale

$$ab = k\,!\sum (-1)^{\mathrm{J}+\mathrm{N}} \begin{vmatrix} n_1 \ldots n_k & i'_1 \ldots i'_{k'} \\ i_1 \ldots i_k & i'_1 \ldots i'_{k'} \end{vmatrix} \ldots \begin{vmatrix} n'_1 \ldots n'_h \\ j_1 \ldots j_h \end{vmatrix},$$

somme de $(k+h)\,!/k\,!\,h\,!$ termes étendue aux combinaisons (n, n') des indices figurant dans b; J, N nombres d'inversions des suites (i, j) et (n, n'). En généralisant on peut obtenir de plusieurs manières le produit d'antisymétriseurs $a_1 \ldots a_p$ sous forme de sommes de déterminoïdes, ce qui donne des identités dans l'algèbre A .

Exemples :

1° $$(1 \wedge 2 \wedge 3)(3 \wedge 4) = \begin{vmatrix} 12 \\ 12 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 34 \\ 34 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 12 \\ 23 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 34 \\ 14 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 12 \\ 31 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 34 \\ 24 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 123 \\ 123 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 4 \\ 4 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 124 \\ 123 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 3 \\ 4 \end{vmatrix}.$$

2° *Formule de Schwein.* — Si

$$s \in \mathrm{S}_n\ si_p = m_p, \qquad \mathrm{D}_1 = (m_1 \wedge \ldots \wedge m_{k'})(m_{k'+1} \wedge \ldots \wedge m_k \wedge m_{k+1} \wedge \ldots \wedge m_h),$$
$$\mathrm{D}_2 = s(i_1 \wedge \ldots \wedge i_k)(i_{k+1} \wedge \ldots \wedge i_h,$$

on a

$$h\,!\,(m_1 \wedge \ldots \wedge m_{k'} \wedge \ldots \wedge m_k)\,\mathrm{D}_1 = k'\,!\,\mathrm{D}_2(i_{k'+1} \wedge \ldots \wedge i_{k+1} \wedge \ldots \wedge i_h).$$

A l'alternance de signes près les propriétés *b*, *c*, *d*, *e*, *f* s'appliquent aussi bien aux symétriseurs définis sans alternance de signes, dans A_n.

2. Relations d'équivalence dans le A module A_n. — Soient G et H les groupes de permutations permutant respectivement les indices $(i_1 \ldots i_k)$ et $(j_k \ldots j_{k'})$. Si s et $t \in \mathrm{A}_n$, la relation $t = hsg$, où $h \in \mathrm{H}$, $g \in \mathrm{G}$ est une relation d'équivalence compatible avec les opérations du A module A_n, le noyau M étant engendré par les différences de deux permutations équivalentes. Les indices i_p sont supérieurement équivalents, j_q inférieurement équivalents. Dans A_n/M :

a. Les déterminoïdes égaux à un déterminoïde donné s'obtiennent en permutant les indices i_p supérieurs ou les indices j_q inférieurs.

b. Si un déterminoïde possède dans un mineur deux indices i_p supérieurs ou deux indices j_q supérieurs, il est nul.

c. Si l'antisymétriseur a possède deux indices j_p inférieurs $au = 0$, $\forall u \in \mathrm{A}_n$.

d. Le produit de deux antisymétriseurs ba, où b a ses indices égaux ou équivalents à des indices de a ne change pas si l'on ajoute ou supprime à b des indices figurant dans a.

e. D'une identité de Laplace dans A_n, on obtient une nouvelle identité

dans A_n/M en complétant un mineur ne contenant pas l'indice supérieur i par le couple $\binom{i'}{j}$ où i' est supérieurement équivalent à i.

Exemple. — Si 4 est supérieurement équivalent à 1, on déduit de l'égalité (1, e)

$$\begin{vmatrix}123\\123\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}4\\5\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}12\\12\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}34\\35\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}12\\23\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}34\\15\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}12\\31\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}34\\25\end{vmatrix}.$$

f. Si une somme de produits d'antisymétriseurs est nulle dans A_n/M, elle reste nulle si l'on ajoute ou supprime à chaque mineur une paire d'indices supérieurement et inférieurement équivalents.

Exemple. — De $\begin{vmatrix}12\\12\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1\\1\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}2\\2\end{vmatrix}-\begin{vmatrix}1\\2\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}2\\1\end{vmatrix}$ on tire si $4, 4'$ sont supérieurement, $3, 3'$ inférieurement équivalents

$$\begin{vmatrix}124\\123\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}4'\\3'\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}14\\13\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}24'\\23'\end{vmatrix}-\begin{vmatrix}14\\23\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}24'\\13'\end{vmatrix}.$$

3. Applications des antisymétriseurs. — *a.* Soient U et V deux ensembles dont les éléments u_i et v_j sont repérés par des indices i et j, et sur lesquels on peut définir une opération externe $u_i\,v_j = e^i_j$, les $e^j_i \in$ B anneau commutatif. On associe au produit $e^{i_1}_{j_1}\ldots e^{i_n}_{j_n}$ la permutation $\begin{vmatrix}i_1\\j_1\end{vmatrix}\ldots\begin{vmatrix}i_n\\j_n\end{vmatrix}$ étant entendu que si un indice i est répété plusieurs fois on le remplace par un indice supérieurement équivalent. A l'antisymétriseur $(i_1 \wedge \ldots \wedge i_n)$ correspondra le déterminant des $e^{i_q}_{j_p}$. Les résultats de 1 et 2 sont alors des identités entre déterminants (Laplace, Schwein, Jacobi, Cauchy, Turnbull).

b. Si les e_i sont des éléments d'un module, l'antisymétrisation permet de définir l'algèbre extérieure sur ce module.

c. Les e_i éléments d'un anneau, l'indice supérieur servant à repérer la place du facteur e_i dans un produit.

4. Diviseurs élémentaires. — Si sur l'anneau B de (3, a) on peut définir une valuation $v(a) \in$ G groupe abélien ordonné, $\forall a \in$ B, telle que $v(ab) = v(a) + v(b)$, $v(ab) \geq \text{Min}((v(a), v(b))$, un mineur régulier d'ordre k d'une matrice carrée est un mineur telle que sa valuation v_k soit inférieure ou égale à celle de tout autre mineur d'ordre k.

Proposition. — *Tout mineur régulier d'ordre k est bordé par un mineur régulier d'ordre $k+1$ et borde un mineur régulier d'ordre $k-1$.*

Si D est régulier d'ordre k, D' d'ordre $k+1$ ne bordant pas D, on montre par les antisymétriseurs qu'on peut trouver des mineurs D_i d'ordre k et D'_i d'ordre $k+1$ ayant avec D un indice de plus en commun que n'en a D tels que $DD' + D_1 D'_1 + \ldots + D_h D'_h = 0$. Donc $\exists\, i$, tel que $v(D'_i) \leq v(D')$. Donc $v_k + v_{k+2} \geq 2\,v_{k+1}$. Si B est principal on retrouve le résultat de Frobenius sur la divisibilité des PGCD des mineurs. Si B est un corps, tout mineur d'ordre $k+1$ est nul si les mineurs bordant un déterminant principal d'ordre k sont nuls.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Solutions périodiques des systèmes généraux à retardement.* Note (*) de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

On établit les résultats de ([1]) et ([2]) pour le cas des systèmes généraux à retardement.

1. Soit le système

$$\dot{x}(t)=\int_{-\infty}^{0} x(t+s)\,d_s\eta(t,s)+f(t), \tag{1}$$

où x et f sont des vecteurs-ligne, $\eta(t, s)$ une matrice carrée.

La fonction f est continue pour $t \geqq \sigma$, $\eta(t, s)$ est définie pour $t \geqq \sigma$, $-\infty < s < \infty$, $\eta(t, s) \equiv 0$ pour $s \geqq 0$, $\eta(t, s) \equiv \eta(t, -\tau(t))$ pour $s \leqq -\tau(t)$, $\overset{0}{\underset{s=-\tau(t)}{\mathrm{V}}} \eta(t, s) \leqq \mathrm{V}(t)$, $\tau(t) > 0$, $\mathrm{V}(t) > 0$, $\eta(t, s)$ continue en t, uniformément par rapport à s. Ces systèmes sont considérés au ([3]).

Soit $\mathrm{Y}(\alpha, t)$, une matrice carrée, à variation bornée en α, continue en t, vérifiant le système

$$\mathrm{Y}(\alpha, t)+\int_{\alpha}^{t} \eta(\beta, \alpha-\beta)\,\mathrm{Y}(\beta, t)\,d\beta=\mathrm{E} \qquad (\mathrm{E}, \text{ matrice unité}). \tag{2}$$

Des théorèmes de Bray ([4]), on déduit que la solution du système construite par approximations successives est une fonction à variation bornée en α.

On a

$$\int_{\sigma}^{t} \dot{x}(\alpha)\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha=\int_{\sigma}^{t}\left[\int_{-\infty}^{0} x(\alpha+s)\,d_s\eta(\alpha, s)\right]\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha+\int_{\sigma}^{t} f(\alpha)\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha,$$

$$\int_{\sigma}^{t} \dot{x}(\alpha)\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha=x(t)\mathrm{Y}(t, t)-x(\sigma)\mathrm{Y}(\sigma, t)-\int_{\sigma}^{t} x(\alpha)\,d_\alpha\mathrm{Y}(\alpha, t).$$

$$\begin{aligned}\int_{\sigma}^{t}\left[\int_{-\infty}^{0} x(\alpha+s)\,d_s\eta(\alpha, s)\right]\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha &=\int_{\sigma}^{t}\left[\int_{-\infty}^{\alpha} x(s)\,d_s\eta(\alpha, s-\alpha)\right]\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha\\ &=\int_{-\infty}^{\sigma} x(s)\,d_s\int_{\sigma}^{t}\eta(\alpha, s-\alpha)\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha\\ &\quad+\int_{\sigma}^{t} x(s)\,d_s\int_{s}^{t}\eta(\alpha, s-\alpha)\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha.\end{aligned}$$

On a utilisé une formule de changement de l'ordre d'intégration de ([4]). De ce calcul, en tenant compte de (2), on déduit

$$x(t)=x(\sigma)\mathrm{Y}(\sigma, t)+\int_{-\infty}^{\sigma} x(s)\,d_s\int_{\sigma}^{t}\eta(\alpha, s-\alpha)\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha+\int_{\sigma}^{t} f(\alpha)\mathrm{Y}(\alpha, t)\,d\alpha.$$

Soit $\mathrm{X}(t, \sigma)$, la matrice dont les lignes sont les solutions de (1) avec $f \equiv 0$, nulles pour $t < \sigma$ et telles que $\mathrm{X}(\sigma, \sigma) = \mathrm{E}$. Il en résulte

$$\mathrm{X}(t, \sigma)=\mathrm{X}(\sigma, \sigma)\mathrm{Y}(\sigma, t)=\mathrm{Y}(\sigma, t).$$

On obtient la formule finale

$$(3)\quad x(t)=x(\sigma)X(t,\sigma)+\int_{-\infty}^{\sigma}x(s)\,d_s\int_{\sigma}^{t}\eta(\alpha,s-\alpha)X(t,\alpha)\,d\alpha+\int_{\sigma}^{t}f(\alpha)X(t,\alpha)\,d\alpha.$$

Dans le cas des systèmes d'équations différentielles à argument retardé [c'est le cas où $\eta(t, s)$ est une fonction de sauts], c'est en essence la formule de Bellman et Cooke ([5]).

Dans le cas particulier de l'équation scalaire

$$\dot{x}(t)=\sigma\int_{0}^{\theta}(\theta-h)x(t-h)\,dh+f(t),$$

la formule a été établie par J. A. Nohel ([6]).

La matrice $X(t, \sigma)$ est une matrice fondamentale de solutions. La formule (3) permet de retrouver les résultats généraux de Krassovsky ([7]) sur la stabilité selon la première approximation.

2. Supposons que les fonctions η, f, τ et V soient périodiques en t avec la même période ω et $\omega > \sup\limits_{0\leq t\leq\omega}\tau(t)=\tau$. Soit $z(t;\,\varphi)$, la solution de l'équation (1) avec $f(t)\equiv 0$ et $z(t,\;\varphi)=\varphi(t)$ pour $-\tau\leq t\leq 0$. L'opérateur U, défini sur l'espace des fonctions vectorielles continues sur $[-\tau, 0]$ par la formule $U\varphi=z(\omega+s;\varphi)$, $-\tau\leq s\leq 0$ est compact; ce fait résulte directement de la formule (3). La condition de l'existence de solutions périodiques de période ω pour le système (1) s'écrit $(I-U)\varphi=\psi$ où I est l'opérateur unité et ψ, une fonction continue sur $[-\tau, 0]$, égale à

$$\int_{0}^{\omega+s}f(\alpha)X(\omega+s,\alpha)\,d\alpha.$$

On établit, par les mêmes raisonnements que dans (1), le

THÉORÈME 1. — *Le système* (1) *admet une solution périodique de période* ω *quelle que soit la fonction* $f(t)$ *si et seulement si le système homogène correspondant n'a pas d'autres solutions périodiques de période* ω *que la solution banale. Cette solution périodique admet une évaluation de la forme* $|x(t)|\leq M\sup|f|$, *où* M *ne dépend que du système homogène. De là, par le procédé habituel d'approximations successives, on établit l'existence de solutions périodiques pour les systèmes à petit paramètre de la forme*

$$\dot{x}(t)=\int_{-\infty}^{0}x(t+s)\,d_s\eta(t,s)+\int_{-\infty}^{0}g[t,s,x(t+s)]\,d_s\eta_1(t,s)+\mu\int_{-\infty}^{0}f[t,s,x(t+s),\mu]\,d_s\eta_2(t,s).$$

On voit aussi immédiatement que les raisonnements de ([2]) se conservent pour l'équation (1) et l'on peut formuler le

THÉORÈME 2. — *Si le système* (1) *admet une solution bornée, il admet une solution périodique.*

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) A. HALANAY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2708.

(2) A. HALANAY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 797.

(3) A. D. MYCHKISS, *Équations différentielles linéaires à argument retardé* (en russe), Moscou-Leningrad, 1951.

(4) H. E. BRAY, *Ann. Math.*, 2e série, 20, 1918-1919, p. 177-186.

(5) R. BELLMAN et K. L. COOKE, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 92, no 3, septembre 1959, p. 470-500.

(6) J. A. NOHEL, *J. Math. Phys.*, 38, no 4, 1960.

(7) N. N. KRASSOVSKY, *Quelques questions de la théorie de la stabilité du mouvement* (en russe), chap. VI, VII, Moscou, 1959.

(*Institut de Mathématiques de l'Académie de la République Populaire Roumaine, Bucarest.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les espaces complexes holomorphiquement complets.* Note (*) de M. **Raghavan Narasimhan**, présentée par M. Paul Montel.

Dans cette Note, X désigne un espace analytique complexe [β-Raum au sens de (¹)] ayant une base dénombrable.

1. R. Remmert (²) a annoncé le théorème suivant :

Si X *est connexe et holomorphiquement complet, il existe une application holomorphe, injective et propre de* X *dans un espace numérique complexe* $\mathbf{C}^{n'}$.

Nous pouvons démontrer une version plus forte de ce théorème :

Théorème 1. — *Si* X *est holomorphiquement complet et de dimension (complexe) n, il existe une application holomorphe, injective et propre de* X *dans* $\mathbf{C}^{2n+1}$, *qui est régulière en chaque point uniformisable. En particulier, toute variété de Stein de dimension n possède un plongement comme sous-variété fermée, sans singularités, de* $\mathbf{C}^{2n+1}$.

On peut aussi montrer que les applications spéciales dont le théorème 1 affirme l'existence sont denses dans l'espace de toutes les applications holomorphes $X \to \mathbf{C}^{2n+1}$, muni de la topologie de la convergence compacte.

Observons qu'en général l'application considérée au théorème 1 ne respecte pas la structure d'espace complexe si l'on munit l'image de la structure induite par celle de $\mathbf{C}^{2n+1}$. En général, X ne peut pas être réalisé dans un espace numérique. Cependant, on peut prouver le théorème suivant :

Théorème 2. — *Supposons que chaque point de l'espace holomorphiquement complet* X *possède un voisinage ouvert dont la structure complexe puisse être réalisée par un sous-ensemble analytique de* $\mathbf{C}^{N}$, *où l'entier est le même pour tous les points de* X. *Alors, si* $N > n = \dim X$, *il existe une application holomorphe, injective et propre de* X *dans* $\mathbf{C}^{N+n}$, *qui réalise la structure analytique complexe de* X *comme sous-espace analytique (fermé) de* $\mathbf{C}^{N+n}$.

Ici encore on peut montrer que les plongements sont denses dans l'espace de toutes les applications holomorphes $X \to \mathbf{C}^{N+n}$ muni de la topologie de la convergence compacte.

2. Considérons le problème de la caractérisation des espaces X holomorphiquement complets en termes de « conditions locales de frontière » (problème de Levi). H. Grauert (³) a montré que si X est une *variété* complexe, on a la caractérisation suivante :

Théorème 3. — *Pour que* X *soit holomorphiquement complet, il faut et il suffit qu'il existe sur* X *une fonction fortement plurisousharmonique* $p(x)$ *telle que, pour tout* α *réel, l'ensemble ouvert* $\{x \in X \mid p(x) < \alpha\}$ *soit relativement compact.*

[Pour la notion de fonction plurisousharmonique, *voir* (³)].

Nous démontrons ce théorème pour des espaces complexes X arbitraires, en prouvant le théorème d'approximation que voici :

THÉORÈME 4. — *Si* X *est holomorphiquement complet et si* $p(x)$ *est une fonction plurisousharmonique deux fois continûment différentiable sur* X, *alors l'ensemble* $\{x \in X \mid p(x) < \alpha\}$ *est holomorphiquement convexe relativement à* X.

Si X est holomorphiquement complet, $p(x)$ peut être choisie *analytique-réelle* dans le théorème 3. Cette remarque permet de terminer la démonstration de H. Grauert concernant l'existence d'un plongement analytique d'une variété analytique réelle à base dénombrable dans un espace euclidien ([3]), sans avoir besoin du théorème de plongement de Remmert ([2]).

Au sujet du théorème 4, nous remarquons qu'on peut prouver, pour tout espace complexe X holomorphiquement complet, un théorème d'approximation de la forme du théorème de Behnke-Stein ([4]) : nous dirons qu'un ouvert $D \subset X$ possède une extension continue à X s'il existe une famille d'ouverts, X_t, $0 \leqq t \leqq 1$, telle que

$$\bigcup_{t<t_0} X_t = X_{t_0}, \qquad \bigcap_{t>t_0} X_t = \bar{X}_{t_0}, \qquad X_0 = D, \qquad X_1 = X.$$

Alors on a le théorème suivant :

THÉORÈME 4'. — *Soit* X *un espace holomorphiquement complet, et soit* D *un ouvert de* X *possédant une extension continue* $\{X_t\}$ *à* X, *telle que* X_t *soit fortement pseudo-convexe pour* $t \geqq 0$ [*voir* ([3])]; *alors* D *est holomorphiquement convexe relativement à* X.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) H. GRAUERT et R. REMMERT, *Math. Ann.*, 136, 1958, p. 245-318.

(2) R. REMMERT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 118.

(3) H. GRAUERT, *Ann. Math.*, 68, 1958, p. 460-472.

(4) H. BEHNKE et K. STEIN, *Göttinger Nachrichten*, 1, 1939, p. 15.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Saturation et distributions.*
Note (*) de M. **Henri Buchwalter**, présentée par M. Jean Leray.

Utilisation de la notion de distribution pour la détermination de certaines classes de saturation d'ordre supérieur, associées à des procédés définis sur les groupes R^n.

Les notations sont celles de Schwartz ([1]) en ce qui concerne les espaces $\mathcal{D}$, $\mathcal{D}'$, $\mathcal{D}_{L^p}$, $\mathcal{D}'_{L^q}$, $\dot{\mathcal{B}}$ et $\dot{\mathcal{B}}'$. Les espaces $\mathcal{C}_0$ et $\mathcal{C}'_0$ désignent respectivement l'espace des fonctions continues sur R^n, nulles à l'infini, et son dual l'espace des mesures de masse totale finie.

La variable ω est réelle et tend vers $+\infty$.

1. Une application immédiate du théorème de Banach-Steinhaus conduit au :

Lemme. — *Soit $\mathcal{H}$ un espace tonnelé contenant $\mathcal{D}$ comme sous-espace partout dense, la topologie propre de $\mathcal{D}$ étant plus fine que celle induite par $\mathcal{H}$. Le dual $\mathcal{H}'$ de $\mathcal{H}$ est un espace de distributions. Toute distribution* T, *limite faible dans $\mathcal{D}'$, d'une famille bornée dans $\mathcal{H}'$, de distributions $T_\omega \in \mathcal{H}'$ appartient elle-même à $\mathcal{H}'$ et est limite faible dans cet espace des* T_ω.

Par utilisation de ce lemme, et en plongeant l'espace L^1 dans un dual $\mathcal{C}'_0$ d'espace tonnelé $\mathcal{C}_0$ contenant $\mathcal{D}$ comme sous espace partout dense, on obtient, désignant par p et q deux exposants conjugués $[(1/p) + (1/q) = 1]$.

Théorème 1. — *Soit $S_\omega \in D'_{L^q}$ une famille bornée dans D'_{L^q} $(1 \leqq q \leqq +\infty)$ de distributions convergeant faiblement dans $\mathcal{D}'$ vers la distribution* S. *Alors* S *est limite faible dans $\mathcal{D}'_{L^q}$ des distributions S_ω. Pour toute distribution $T \in \mathcal{D}'_{L^p}$ si $p < +\infty$ ou $\dot{B}'$ si $p = +\infty$ (c'est-à-dire « tendant vers zéro à l'infini »), les distributions $S_\omega \star T$ tendent faiblement dans $\mathcal{D}'_{L^\infty}$ vers la distribution $S \star T$. De plus, si* T *est choisie de manière que $S_\omega \star T \in L^p$ et $\|S_\omega \star T\|_p = O(1)$ alors $S \star T$ est limite faible des $S_\omega \star T$, dans l'espace L^p pour $1 < p \leqq +\infty$ et dans $\mathcal{C}'_0$ pour $p = 1$.*

Lorsque $p = +\infty$, on peut se restreindre au cas où $S_\omega \star T \in \mathcal{C}_0$ et $\|S_\omega \star T\|_\infty = O(1)$, la conclusion subsiste inchangée puisque $\mathcal{C}_0$ doit être immergé dans L^∞, dual de L^1 tonnelé pour lequel $\overline{\mathcal{D}} = L^1$.

On déduit du théorème 1 un résultat moins général mais permettant de résoudre les problèmes de saturation simultanément dans tous les espaces $\mathcal{C}_0$, $\mathcal{C}'_0$, L^p, $1 \leqq p < +\infty$.

δ est la mesure de Dirac de support l'origine.

Théorème 2. — *Soit $S_\omega = S \star \nu_\omega$ ou $S \in \mathcal{D}'_{L^1}$ et $\nu_\omega \in \mathcal{C}'_0$ avec*

$$\|\nu_\omega\|_{\mathcal{C}'_0} = O(1) \quad \text{et} \quad \nu_\omega \to \delta \text{ faiblement dans } \mathcal{D}'.$$

Une condition nécessaire et suffisante pour que $T \in \mathcal{H}$ vérifie $S_\omega \star T \in E$ et

$\|S_\omega \star T\|_E = O(1)$ *est que* $S\star T \in F'$. $S\star T$ *est alors limite faible dans* F' *des* $S_\omega \star T$. *Les espaces* $\mathcal{H}$, E, F' *sont associés de la manière suivante :*

$$\mathcal{H} = \mathcal{D}'_{L^p}, \quad E = L^p, \quad F' = L^p \quad (1 < p < +\infty),$$
$$\mathcal{H} = \mathcal{D}'_{L^1}, \quad E = L^1 \text{ ou } \mathcal{C}'_0, \quad F' = \mathcal{C}'_0,$$
$$\mathcal{H} = \dot{B}', \quad E = \mathcal{C}_0 \text{ ou } L^\infty, \quad F' = L^\infty.$$

2. *Saturation d'ordre supérieur.* — Étant donné un procédé de sommation défini par la famille des mesures $\mu_\omega \in \mathcal{C}'_0$ (¹), on recherche pour s fixé ≥ 1 une décomposition de la forme

$$\mu_\omega = \delta + \sum_1^{s-1} \rho_k(\omega)\,\Lambda_k + \rho_s(\omega)\,\Lambda_s \star \nu_{\omega,s}$$

où $\Lambda_1, \ldots, \Lambda_s \in \mathcal{D}'_{L^1}$; $\nu_{\omega,s} \in \mathcal{C}'_0$; $\nu_{\omega,s} \to \delta$ faiblement dans $\mathcal{D}'$. Les fonctions $\rho_k(\omega)$ sont positives et telles que $\rho_1(\omega) = o(1)$; $\rho_{k+1}(\omega) = o[\rho_k(\omega)]$.

Les espaces E, F' forment toujours les paires définies précédemment.

THÉORÈME 3. — *On suppose que les mesures* $\nu_{\omega,s}$ *vérifient* $\|\nu_{\omega,s}\|_{\mathcal{C}'_0} = O(1)$. *Si* f, $\Lambda_1\star f, \ldots, \Lambda_{s-1}\star f$ *sont des éléments de* E, *une condition nécessaire et suffisante pour que*

$$\left\| \mu_\omega \star f - f - \sum_1^{s-1} \rho_k(\omega)\,\Lambda_k \star f \right\|_E = O[\rho_s(\omega)]$$

est que $\Lambda_s \star f \in F'$.

Pour $s = 1$, on détermine la classe de saturation du procédé. Pour $s > 1$ on obtient une « classe de saturation d'ordre s ».

Exemple 1 : *Procédé de Poisson-Cauchy* ($n = 1$). — μ_ξ est la mesure de densité $m_\xi : m_\xi(x) = (\xi/\pi)[1/(x^2+\xi^2)]$; $\xi \to +0$. On obtient la décomposition

$$\mu_\xi = \sum_0^{s-1} \frac{\xi^k}{k!}(\Lambda\star)^k + \frac{\xi^s}{s!}(\Lambda\star)^s \star \nu_{\xi,s} \qquad \text{où} \quad \Lambda = \frac{1}{\pi}\frac{d}{dx}\left[vp\,\frac{1}{x}\right] \in \mathcal{D}'_{L^1}.$$

La mesure $\nu_{\xi,s}$ est définie par la densité $n_{\xi,s} \geq 0$, $\|n_{\xi,s}\|_1 = 1$:

$$n_{\xi,s}(x) = \frac{s\xi}{\pi}\int_0^1 (1-u)^{s-1}\frac{u\,du}{x^2+\xi^2u^2}.$$

La relation $\nu_{\xi,s} = \delta + (\xi/s + 1)\Lambda\star\nu_{\xi,s+1}$ montre que $\nu_{\xi,s} \to \delta$ dans $\mathcal{D}'$.

THÉORÈME 4. — *Le procédé de Poisson-Cauchy possède, pour tout entier* $s \geq 1$, *la propriété suivante : lorsque* f, $\Lambda\star f, \ldots, (\Lambda\star)^{s-1}\star f$ *sont des éléments de* E, *une condition nécessaire et suffisante pour que*

$$\left\| \mu_\xi \star f - \sum_0^{s-1} \frac{\xi^k}{k!}(\Lambda\star)^k \star f \right\|_E = O[\xi^s]$$

est que $(\Lambda\star)^s \star f \in F'$.

Exemple 2. — Étant donnée une mesure $\mu \in \mathcal{C}'_0(-\infty, +\infty)$, positive,

paire et dont les moments $\alpha_{2k}=\int t^{2k}\,d\mu(t)$ sont définis pour tout entier k, on considère la famille μ_ξ définie par

$$\langle \mu_\xi, \varphi \rangle = \int \varphi(\xi t)\,d\mu(t), \qquad \varphi \in \mathcal{D}; \qquad \xi \to +0.$$

Lorsque μ admet la densité $m \in L^1$, μ_ξ admet la densité $m_\xi \in L^1$ donnée par $m_\xi(x) = (1/\xi)\, m\,(x/\xi)$. Pour tout entier $s \geq 1$, on a la décomposition

$$\mu_\xi = \sum_0^{s-1} \frac{\alpha_{2k}}{(2k)!}\xi^{2k}\,\delta^{(2k)} + \frac{\alpha_{2s}}{(2s)!}\xi^{2s}\,\delta^{(2s)} \star \nu_{\xi,2s},$$

$\nu_{\xi,2s}$ est une mesure paire, de densité $n_{\xi,2s} \geq 0$, vérifiant $\|n_{\xi,2s}\|_1 = 1$ et donnée par

$$n_{\xi,2s}(x) = \frac{1}{\xi}\,n_{2s}\left(\frac{x}{\xi}\right) \qquad \text{avec} \quad n_{2s}(u) = \frac{2s}{\alpha_{2s}}\int_u^{+\infty}(t-u)^{2s-1}\,d\mu(t) \qquad \text{pour} \quad u > 0.$$

La relation $\nu_{\xi,2s} = \delta + (\alpha_{2s+2}/\alpha_{2s})\,\xi^2\,\delta'' \star \nu_{\xi,2s+2}$ établit que $\nu_{\xi,2s} \to \delta$ dans $\mathcal{D}'$.

THÉORÈME 5. — *Le procédé défini par une telle famille μ_ξ vérifie pour tout entier $s \geq 1$ la propriété suivante : Lorsque $f, f'', \ldots, f^{(2s-2)} \in E$ une condition nécessaire et suffisante pour que*

$$\left\| \mu_\xi \star f - \sum_0^{s-1} \frac{\alpha_{2k}}{(2k)!}\xi^{2k} f^{(2k)} \right\|_E = O\,[\xi^{2s}]$$

est que $\delta^{(2s)} \star f \in F'$.

Ce théorème donne des résultats complets en ce qui concerne les procédés de Picard, Gauss-Weierstrass, et L (t, ξ, p) étudiés par P. L. Butzer ([2]). Il s'applique aussi aux procédés définis plus particulièrement par une mesure μ à support compact tels que les procédés de Riemann et ceux construits à partir de différences symétriques.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) BUCHWALTER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 808.
([2]) BUTZER, *Math. Z.*, 70, 1958, p. 93-112.
([3]) SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, Hermann, Paris.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *La presque-périodicité et les trajectoires sur le tore.* Note (*) de M. **Zdzislaw Opial**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur démontre que dans le cas où les trajectoires d'une équation différentielle sur le tore sont denses les intégrales sont la somme d'une même fonction linéaire et de fonctions presque-périodiques.

1. Dans la présente Note nous nous proposons de donner la résolution d'un problème de M. A. Denjoy ([1]), relatif aux trajectoires de l'équation différentielle

$$\frac{d\theta}{d\varphi} = A(\varphi, \theta) \tag{1}$$

sur le tore. Nous reprenons les notations et les hypothèses introduites par M. Denjoy dans la Note mentionnée. Ainsi, nous supposons la fonction A (φ, θ) définie et continue dans tout le plan P des (φ, θ) et doublement périodique de périodes 1. Nous admettons en plus que par tout point (φ_0, θ_0) de P il passe une trajectoire et une seule d'équation

$$\theta = f(\varphi_0, \theta_0; \varphi)$$

La fonction A (φ, θ) étant supposée doublement périodique, l'équation (1) peut être envisagée comme définie sur le tore S, φ désignant la longitude et θ la latitude. Supposons que le coefficient de rotation α soit irrationnel et que les trajectoires soient denses sur S. Cela étant, dans la correspondance entre les tores S et Σ (*cf.* A. Denjoy, *loc. cit.*, n° 3), M (φ, θ) sur S est fonction uniforme et continue de μ (φ, t) sur Σ, la fonction $\theta = g(\varphi, t)$ est déterminée et continue en φ et t variant ensemble, donc uniformément continue sur le tore Σ et le plan Π des φ, t. Ceci signifie, en particulier, qu'à tout $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre un $\delta > 0$ (nous supposerons que $\varepsilon < 1$ et $\delta < \varepsilon/2$) tel que, quels que soient φ et les points (φ, t'), (φ, t'') situés sur le méridien $\Gamma(\varphi)$ du tore Σ et (φ, θ'), (φ, θ'') les points homologues sur le méridien C (φ) du tore S, l'inégalité $|t' - t''| < \delta$ entraîne l'inégalité $|\theta' - \theta''| < \varepsilon/2$.

Soient p et q deux entiers satisfaisant à l'inégalité

$$|\alpha p - q| < \delta. \tag{2}$$

Les points $(\varphi, \alpha\varphi)$ et $(\varphi + p, \alpha(\varphi + p)) = (\varphi, \alpha\varphi + (\alpha p - q))$ sont situés sur le même méridien $\Gamma(\varphi)$ et la différence de leurs latitudes est inférieure à δ. Par conséquent, quels que soient ω_0 et φ, les points $(\varphi, f(0, \omega_0, \varphi))$ et $[\varphi + p, f(0, \omega_0, \varphi + p)]$, comme homologues des points $(\varphi, t_0 + \alpha\varphi)$ et $[\varphi, t_0 + \alpha\varphi + (\alpha p - q)]$ (t_0 étant convenablement choisi), ont sur le méridien C (φ) du tore S une distance latitudinale inférieure à $\varepsilon/2$. Mais,

indépendamment de ω_0, les nombres $f(o, \omega_0; \varphi + p) - f(o, \omega_0; \varphi)$ et αp sont compris entre les mêmes entiers consécutifs (A. Denjoy, *loc. cit.*, n° 2). En vertu de (2) on a donc

$$(3) \qquad |f(o, \omega_0; \varphi + p) - f(o, \omega_0; \varphi) - q| < \frac{\varepsilon}{2}.$$

En posant $h(\varphi, \omega_0) = f(o, \omega_0; \varphi) - \alpha\varphi$, de (2) et (3) on obtient l'inégalité

$$(4) \qquad |h(\varphi + p, \omega_0) - h(\varphi, \omega_0)| < \varepsilon.$$

Nous avons donc démontré qu'à tout $\varepsilon > o$ on peut faire correspondre un $\delta > o$ tel que, quels que soient les entiers p et q satisfaisant à l'inégalité (2), l'inégalité (4) soit vérifiée pour ω_0 et φ variant de $-\infty$ à $+\infty$.

2. Pour tout couple d'entiers p et q, l'inégalité (2) est équivalente, pour un η convenablement choisi, à l'inégalité $|\sin \pi\alpha p| < \eta/2$ ou, ce qui revient au même, à l'inégalité

$$(5) \qquad |\sin 2\pi\alpha(\varphi + p) - \sin 2\pi\alpha\varphi| < \eta,$$

supposée satisfaite pour φ variant de $-\infty$ à $+\infty$. Mais la fonction $\sin 2\pi\alpha\varphi$ est périodique de période $|\alpha|^{-1}$, donc, à plus forte raison, elle est presque-périodique. Il en résulte [2] qu'à tout $\eta > o$ on peut faire correspondre un $l(\eta) < o$ tel que tout intervalle de longueur $l(\eta)$ contienne au moins un entier p tel qu'on ait l'inégalité (5), quel que soit φ.

En résumé, à tout nombre positif ε on peut faire correspondre un $l(\varepsilon)$ positif tel que tout intervalle de longueur $l(\varepsilon)$ contienne au moins un entier p pour lequel l'inégalité (4) soit satisfaite, quels que soient ω_0 et φ.

Nous avons donc démontré que la fonction $h(\varphi, \omega_0) = f(o, \omega_0; \varphi) - \alpha\varphi$ est presque-périodique en φ, uniformément pour ω_0 variant de $-\infty$ à $+\infty$. Donc, à plus forte raison, c'est une fonction uniformément pseudo-périodique en φ, au sens de M. Denjoy.

(*) Séance du 23 mai 1960.

[1] A. Denjoy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1072.

[2] A. S. Besicovitch, *Almost periodic functions*, New-York, 1954, p. 54.

MÉCANIQUE. — *Discontinuités des invariants différentiels des trajectoires des particules chargées.* Note (*) de M. **Henri Figueras**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans cette Note, nous appliquons les résultats déjà obtenus [1] pour les invariants différentiels de la trajectoire d'une particule chargée à l'étude des dicontinuités de ces mêmes invariants lorsque la particule traverse une surface S de discontinuité des dérivées du champ électromagnétique.

Si en un point x, une particule d'épreuve chargée traverse une surface S de discontinuité des dérivées du champ électromagnétique $F_{\alpha\beta}$, les invariants différentiels de sa trajectoire peuvent subir aussi des discontinuités. Les expressions obtenues, dans une Note antérieure [1], pour certains de ces invariants nous montrent :

a. Les vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{E}(\vec{u})$ ne dépendent pas des dérivées de $F_{\alpha\beta}$, d'où il suit qu'ils sont continus au point x; la tangente, le 2-plan π associé, le 2-plan π' normal à π et la première courbure c_1, sont les mêmes avant qu'après avoir traversé S.

b. Également, le vecteur $\vec{G}_{(\infty)}(\vec{u})$ est continu au point x; donc, le 3-plan Π_∞ associé à une direction ne varie pas quand on traverse S.

c. On sait que $\nabla_\gamma F_{\alpha\beta}$ a une discontinuité donnée par une expression de la forme [2]

$$[\nabla_\gamma F_{\alpha\beta}] = \varphi_{\alpha\beta} l_\gamma, \tag{1}$$

où le vecteur l_α est normal à S. Comme $\vec{G}_{(0)}(\vec{u})$ dépend du tenseur $\nabla_\gamma F_{\alpha\beta}$ [1], la discontinuité (1) implique une discontinuité de $G_{(0)\alpha}$, donnée par

$$[G_{(0)\alpha}] = [u^\beta u^\gamma \nabla_\gamma F_{\alpha\beta}] = \varphi_{\alpha\beta} u^\beta (l^\gamma u_\gamma). \tag{2}$$

Donc, le 3-plan Π_0, associé à $\vec{u}$, change dans la traversée de S; avant celle-ci, il est le 3-plan $\Pi_0^-(\pi, \vec{G}_{(0)}^-)$, mais après elle, il est le 3-plan $\Pi_0^+\left(\pi, \vec{G}_{(0)}^- + [\vec{G}_{(0)}]\right)$.

d. L'expression du vecteur $\vec{G}(\vec{u}, k)$ [1], nous montre que ce vecteur subit aussi la discontinuité (2). Par conséquent, le 3-plan $\Pi_k^-(\pi, \vec{G})$ associé à la trajectoire avant de traverser S diffère, encore, du 3-plan $\Pi_k^+\left(\pi, \vec{G}_{(0)}^+ + [\vec{G}_{(0)}]\right)$ associé à la même trajectoire après avoir traversé S. Pour une direction donnée $\vec{u}$, si l'on fait correspondre à chaque Π_k^- le Π_k^+ correspondant à la même valeur de k, on obtient une correspondance entre les éléments du faisceau de 3-plans passant par le 2-plan π associé à $\vec{u}$. L'étude de cette correspondance équivaut à étudier la correspondance entre les intersections des 3-plans Π_k^- et Π_k^+ avec le 2-plan π' normal à π,

qui, comme nous avons dit en b, reste fixe; ces intersections, que nous appellerons d_k^- et d_k^+, sont, évidemment, les droites définies par les vecteurs $\vec{G}'_k$ et $\vec{G}'_k + [\vec{G}_{(0)}]'$, où $\vec{G}'_k$ et $[\vec{G}_{(0)}]'$ sont les projections normales des $\vec{G}(\vec{u}, k)$ et $[\vec{G}_{(0)}]$ sur Π'. Ainsi, le problème est ramené à étudier la correspondance $d_k^- \to d_k^+$, entre les droites de π' qui passent par l'origine, à partir de l'application vectorielle

$$\vec{G}'_k \to \vec{G}'_k + [\vec{G}_{(0)}]', \tag{3}$$

Cette application étant affine, la correspondance entre les droites est aussi linéaire.

Si avant la traversée de S, $\vec{u}$ est générique, ce qui se traduit par la propriété pour $\vec{G}'_{(\infty)}$ d'être non parallèle à $\vec{G}'_{(0)}$, on doit envisager les cas suivants :

α. Si $\vec{G}'_{(0)} + [\vec{G}_{(0)}]' = \lambda \vec{G}'_{(\infty)}$, le vecteur image par l'application (3) est toujours situé sur la même droite; à toutes les droites d_k^- correspond une même droite d_k^+, la correspondance entre droites est dégénérée et $\vec{u}$ est spécial après avoir traversé S.

β. Si $\vec{G}'_{(0)} + [\vec{G}_{(0)}] \neq \lambda \vec{G}'_{(\infty)}$, on trouve les droites propres, en cherchant les solutions de l'équation

$$\vec{G}'_{(0)} + [\vec{G}_{(0)}]' + k\vec{G}'_{(\infty)} = \lambda(\vec{G}'_{(0)} + k\vec{G}'_{(\infty)}), \tag{4}$$

où, λ est un scalaire. Si $[\vec{G}_{(0)}]' = 0$ (3) est l'identité; si $[\vec{G}_{(0)}]' = \lambda \vec{G}'_{(\infty)}$, il y a une droite propre unique et si $[\vec{G}_{(0)}]' \neq \lambda \vec{G}'_{(\infty)}$, le nombre de droites propres est 2.

Si avant la traversée de S, $\vec{u}$ est spécial, ce qui équivaut à dire que $\vec{G}'_{(\infty)}$ est parallèle à $\vec{G}'_{(0)}$, on doit envisager deux cas :

γ. Si $\vec{G}'_{(\infty)} \wedge [\vec{G}_{(0)}]' = 0$, le vecteur image par l'application (3) est toujours situé sur la même droite et $\vec{u}$ est aussi spécial après avoir traversé S.

δ. Si $\vec{G}'_{(\infty)} \wedge [\vec{G}_{(0)}]' \neq 0$, les droites d_k^+ sont toutes distinctes et $\vec{u}$ devient générique quand on traverse S.

e. L'expression de $c_2^{(1)}$, dépendant de $\vec{G}_{(0)}$, nous montre que la deuxième courbure peut avoir aussi une discontinuité. Par raison de simplicité, nous cherchons la discontinuité $[c_2^2]$ de son carré et nous faisons l'hypothèse que $E[c_2^2]$ est toujours, en valeur absolue, plus petite que la valeur initiale de Ec_2^2. Dans ces conditions, on trouve

$$\begin{aligned} E|[c_2^2]| &= |[Ak^2 + 2kG_{(0\alpha}B^\alpha + G'_{(0)\alpha}G'^{\alpha}_{(0)}]| \\ &= |2k[G_{(0)\alpha}]B^\alpha + [G'_{(0)\alpha}G'^{\alpha}_{(0)}]| = |[G'_{(0)\alpha}][G'^{\alpha}_{(0)}] + 2(a + bk)|, \end{aligned} \tag{5}$$

avec, $a = [G'_{(0)\alpha}]\, G^{\alpha}_{(0)}$, $b = [G_{(0)\alpha}]\, B^{\alpha}$, et nous pouvons dire que *la discontinuité du carré de la deuxième courbure est fonction linéaire de k.*

On sait [2] que le tenseur $\varphi_{\alpha\beta}$ peut s'exprimer au moyen du produit extérieur

(6) $$\varphi_{\alpha\beta} = l_\alpha b_\beta - l_\beta b_\alpha,$$

où le vecteur b_α est un vecteur orthogonal et non colinéaire à $\vec{l}$ et dont on peut choisir la direction dans un certain 2-plan Γ tangent au cône élémentaire le long de $\vec{l}$. L'intersection du 2-plan Γ avec l'espace associé à $\vec{u}$ (qu'est un 3-plan) a, au moins, dim 1; mais le vecteur $l \in \Gamma$ n'appartenant pas au dit espace, on peut affirmer que l'intersection envisagée est une droite bien déterminée de Γ, ne contenant pas $\vec{l}$. Donc, on peut choisir $\vec{b}$ sur cette droite, qui est aussi orthogonale à $\vec{u}$, de façon que pour un repère R_u relatif à la direction $\vec{u}$ considérée, orthonormé et formé avec les vecteurs $\vec{e}_{(0)} = \vec{u}$, $\vec{e}_{(1)} = \vec{E}/E$, on aura, $b_0 = 0$, et de plus, $l_u = l_0$ et

$$G'_{(0)0} = G'_{(0)1} = [G_{(0)}]'_0 = [G_{(0)}]'_1 = 0.$$

Alors

(7) $$[G'_{(0)\alpha}][G'^{\alpha}_{(0)}] = [G_{(0)i'}][G'^{i'}_{(0)}] = +(l_0)^4 b_{i'} b^{i'}, \qquad (i' = 2, 3).$$

Si l'on pose $e_\varphi = b_\alpha b^\alpha$ ($= - b_i b^i$, par rapport à R_u) et appelle α l'angle formé par $\vec{b}$ et sa projection normale $\vec{b}'$ dans π', on a

(8) $$- b_{i'} b^{i'} = e_\varphi \cos^2 \alpha$$

et, après substitution dans (7),

(9) $$[G'_{0(\alpha)}][G'^{\alpha}_{(0)}] = -(l_0)^4 e_\varphi \cos^2 \alpha.$$

Finalement, si nous introduisons le tenseur « énergie de saut » $\tau^{[\Delta F]}_{\alpha\beta\lambda\mu} = e_\varphi l_\alpha l_\beta l_\lambda l_\mu$ dans (9), on obtient, après substitution dans (5), l'expression suivante pour la discontinuité du carré de c_2 :

(10) $$E\,|[c_2^2]| = |-\tau^{[\nabla F]}_{0000} \cos^2 \alpha + 2(a + bk)|.$$

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2143.

(2) A. Lichnerowicz, *Radiations gravitationnelles et électromagnétiques en relativité générale*, Roma-Instituto Matematico de l'Università, 1958.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le transfert de quantité de mouvement au sein d'un liquide perturbé par le passage d'une carène de surface.* Note (*) de M. **Robert-Jean Balquet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans deux Notes précédentes [1] nous avons montré que la loi de mouvement d'une carène remorquée sous tractions constantes à l'aide du dynamomètre à inertie équipant le bassin d'essai de carènes de l'École Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, ne pouvait être établie qu'en admettant l'existence d'un sillage assimilable, moyennant certaines hypothèses alors précisées, à une carène liquide liée rigidement à la maquette.

Le but de cette étude est de préciser la forme de ces hypothèses afin d'en permettre un contrôle expérimental puis d'évaluer l'inertie complémentaire due à la présence du sillage. (Nous montrerons également que ce sillage, mis en évidence en régime varié existe aussi en régime permanent.)

En conservant les notations déjà utilisées dans [1] et en appelant $R(V, dV/dt)$ la résistance à la marche de la carène à la vitesse V sous une accélération dV/dt, c'est-à-dire la projection sur la direction de V de la résultante des actions hydrodynamiques de l'eau sur cette carène, il est toujours possible d'écrire la loi du mouvement sous la forme

$$T = R\left(V, \frac{dV}{dt}\right) + f(V) + (m + M)\frac{dV}{dt}. \tag{1}$$

De plus la résistance en régime varié peut toujours s'exprimer en fonction de la résistance en régime permanent à la même vitesse et de l'accélération par un développement de la forme

$$R\left(V, \frac{dV}{dt}\right) = R_0(V) + \frac{dV}{dt}R'_0(V) + \ldots, \tag{2}$$

avec

$$R_0(V) = R(V, 0), \qquad R'_0(V) = \left(\frac{dR\left(V, \dfrac{dV}{dt}\right)}{d\left(\dfrac{dV}{dt}\right)}\right)_{\frac{dV}{dt}=0}. \tag{3}$$

Lorsque la carène est suffisamment fine l'hypothèse de l'existence d'un potentiel des vitesses est alors probablement vérifiée) on constate que le diagramme des inerties [diagramme B dans la référence [1]] est constitué par un réseau de droites, ce qui signifie que le développement (2) peut être limité au premier terme en dV/dt.

La loi de mouvement (1) peut alors se mettre sous la forme

$$\frac{dV}{dt} = \frac{T - f(V) - R_0(V)}{m + M R'_0(V)}, \tag{4}$$

expression analogue à celle déjà donnée dans la Note citée en référence.

Évaluation de l'inertie complémentaire due au sillage. — Dans tout ce qui suit nous ne considérerons que les composantes des forces et des quantités de mouvement suivant la direction de la vitesse de la maquette.

Tout régime permanent correspondant à l'instant t à une translation rectiligne uniforme de la carène ne peut exister que s'il a été précédé d'un régime transitoire de durée t_0; par conséquent la quantité de mouvement Qt transférée au liquide à l'instant t est *a priori* fonction de la période initiale d'accélération

(5) $$Qt = Qt_0 + R_0(V)(t - t_0),$$

avec

(6) $$Qt_0 = \int_0^{t_0} R\left(V, \frac{dV}{dt}\right) dt.$$

A la seule condition que l'accélération dV/dt reste petite durant le régime transitoire (ou simplement finie si la carène est suffisamment fine), le développement (2) peut être limité au premier terme en dV/dt et la quantité de mouvement Qt_0 peut s'écrire

(7) $$Qt_0 = \int_0^{t_0} R_0(V)\,dt + \int_0^{V} R'_0(V)\,dV,$$

V désignant la vitesse en régime permanent, c'est-à-dire à l'instant t_0.

La quantité de mouvement du liquide à un instant t correspondant à une translation rectiligne uniforme de la carène est ainsi la somme de deux termes dont l'un seulement est fonction du temps; ce terme est le seul susceptible de représenter une quantité de mouvement effectivement transférée au liquide :

(8) $$Qt = \int_0^{t} R_0(V)\,dt + \int_0^{V} R'_0(V)\,dV.$$

Le second terme fonction seulement de la vitesse n'introduit de résistance qu'en régime varié; n'étant pas transféré au fluide, il représente en outre la quantité de mouvement d'une carène liquide liée au navire.

On doit donc considérer que même en régime permanent le milieu liquide est perturbé non par la carène réelle de masse M mais par une carène fictive de masse $M + \Delta M$ telle que la majoration relative de masse soit donnée par l'expression

(9) $$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{V}\int_0^{V} \frac{R'_0(V)}{M}\,dV.$$

Cette quantité est donc égale à la valeur moyenne de $R'_0(V)/M$ dans l'intervalle o, V.

Quelques résultats expérimentaux. — Les graphiques 1 et 2 représentent les variations de l'accroissement de résistance dû au régime varié [R (V, dV/dt) — R_0 (V)] en fonction de la vitesse V et de l'accélération dV/dt, pour deux modèles de cargo ayant respectivement 1,75 et 1,42 m de longueur. On remarquera que pour ces deux navires, relativement peu fins, la limitation au premier terme en dV/dt du développement (2) est parfaitement justifiée dans toute la gamme des accélérations réalisées.

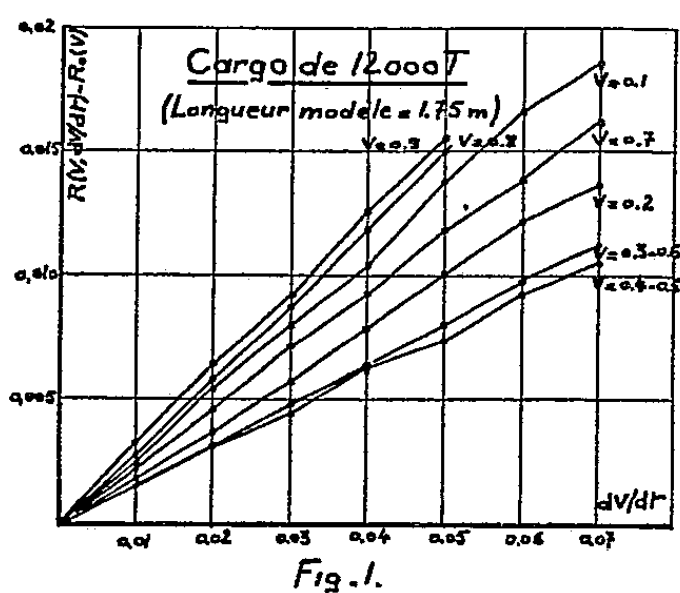


Fig. 1.

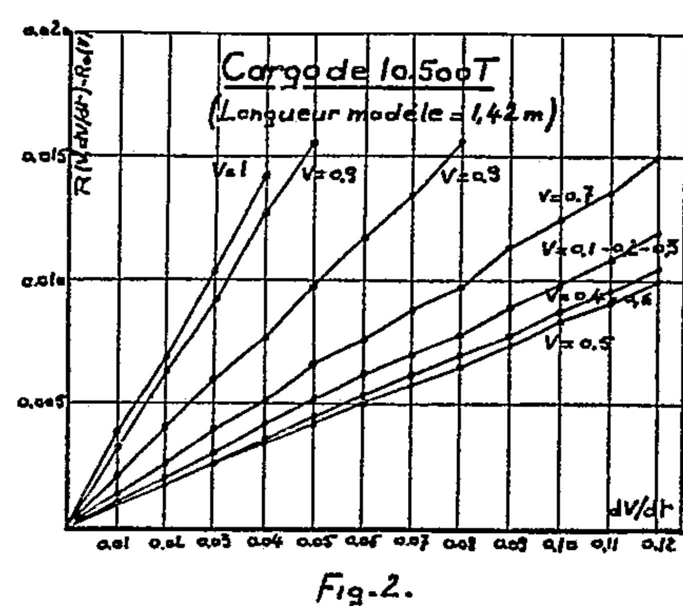


Fig. 2.

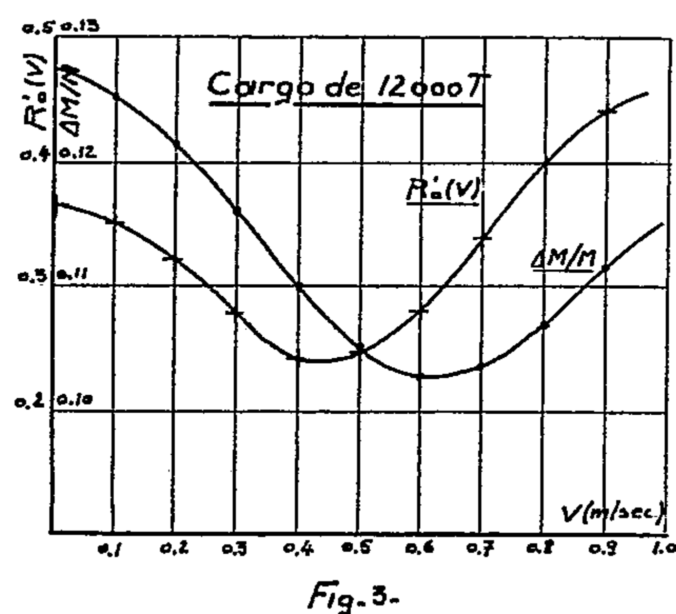


Fig. 3.

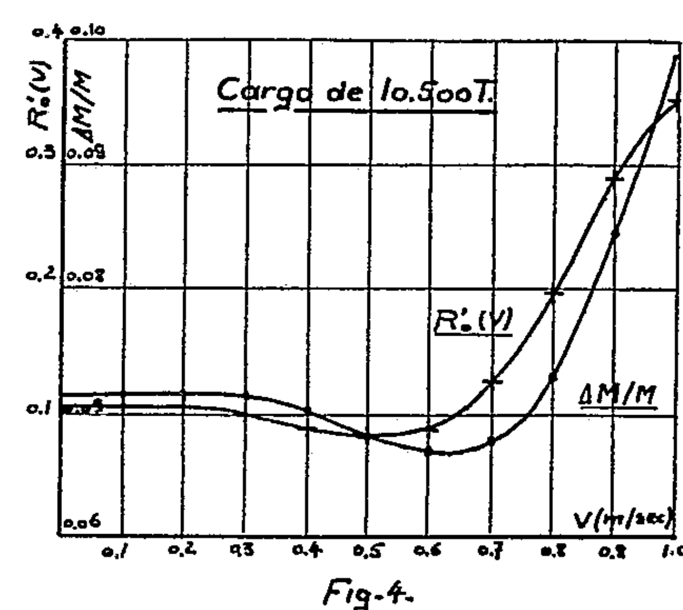


Fig. 4.

Les figures 3 et 4 représentent les variations de R'_0 (V) et de la majoration relative de masse de ces deux navires en fonction de leur vitesse de remorquage V. On remarquera que les ΔM/M sont du même ordre de grandeur pour les deux navires mais que le bateau le plus fin possède également le ΔM/M le plus faible.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) R.-J. Balquet, *Comptes reudus*, 248, 1959, p. 1118 et 1289.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'écoulement d'un liquide conducteur à travers un diaphragme, en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

L'expression de la perte de charge créée par le diaphragme apparaît sous la forme d'un binome comportant un terme proportionnel à la vitesse et dépendant de l'induction magnétique et un terme proportionnel au carré de la vitesse et indépendant de l'induction.

On considère un tube de section circulaire et de diamètre intérieur D dans lequel est disposé un diaphragme biseauté à mince paroi, comportant un orifice circulaire de diamètre d centré sur l'axe du tube. Un liquide électriquement conducteur (mercure) coule dans le tube. Deux prises de pression situées de part et d'autre du diaphragme permettent de mesurer la différence de pression h, exprimée en hauteur de liquide, créée par l'écoulement à travers le diaphragme. Un champ magnétique aussi uniforme que possible est appliqué normalement à l'axe du tube.

L'expression de h obtenue par voie dimensionnelle, est, avec les notations habituelles ([1]), de la forme

$$h = \frac{V\nu}{gD} f(R_e, M),$$

expression qui met en évidence le nombre de Reynolds classique $R_e = VD/\nu$ et le nombre de Hartmann $M = BD(\sigma/\eta)^{1/2}$.

Les expériences sont effectuées sur deux ouvrages géométriquement semblables entre eux.

Une première série d'expériences utilise l'ouvrage défini par les valeurs numériques suivantes : $D = 7{,}0$ mm, $d = 1{,}075$ mm, l'épaisseur du diaphragme égalant 1 mm, la température du mercure étant de 17,8° C. Le diaphragme est situé à 15 mm de la prise de pression amont et à 55 mm de la prise de pression aval. L'ouvrage est placé dans l'entrefer d'un électro-aimant dont les pièces polaires, de section circulaire, ont un diamètre de 100 mm. L'axe du tube et celui des pièces polaires, tous deux horizontaux, se coupent orthogonalement. Les pièces polaires s'épanouissent symétriquement de part et d'autre des deux prises de pression de l'ouvrage. Les valeurs de h sont mesurées à l'aide d'un manomètre sensible à 10^{-2} mm Hg.

Les résultats, représentés sur la figure jointe, montrent la variation du paramètre $hgD/V\nu$ en fonction de R_e, pour diverses valeurs de M. On voit que les points s'alignent sur des droites sensiblement parallèles.

Pour $M = 0$, la direction de la droite passe par l'origine, ce qui permet d'écrire $hg\,D/V\nu = kR_e$, expression qui est de la forme $h = \lambda\, V^2/2g$, k et λ étant des constantes numériques positives. Les propriétés de l'écoulement sont donc ici celles d'un écoulement très turbulent, tout au moins dans la limite des expériences.

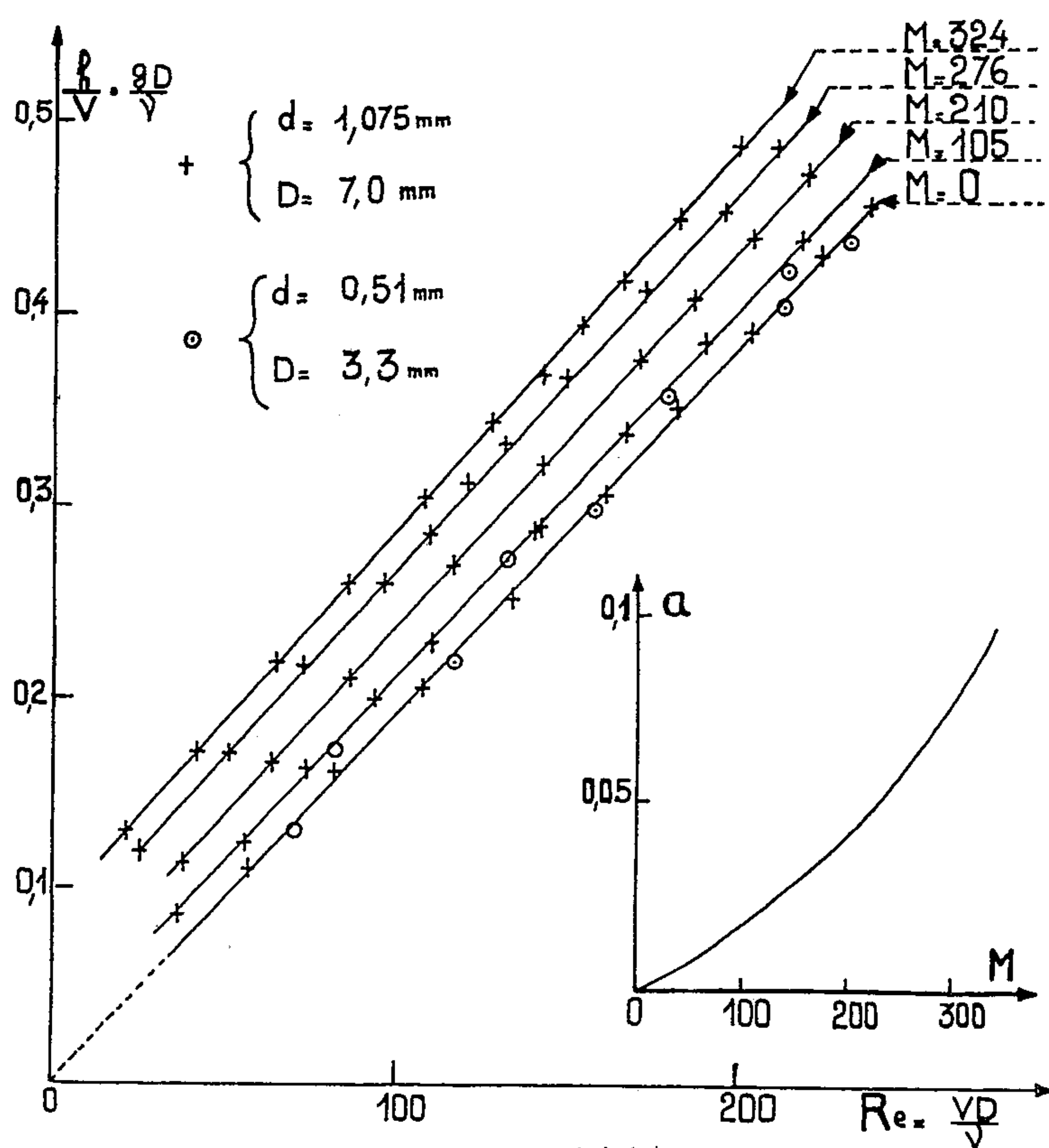
Pour $M \neq 0$, on peut poser, a étant un coefficient positif fonction de M, nul pour $M = 0$:

$$\frac{hgD}{V\nu} = a(M) + kR_e,$$

ce qui donne

$$h = a(M)\frac{V\nu}{gD} + \lambda\frac{V^2}{2g}.$$

La différence de pression est alors la somme d'un terme proportionnel à la vitesse et dépendant de M (donc, de B), et d'un terme proportionnel



au carré de la vitesse et indépendant de B. Le facteur a (M) étant croissant avec M, comme le montre la figure, le premier terme du binome ci-dessus tend à devenir prédominant lorsqu'on augmente B et qu'on maintient R_e constamment égal à l'une des plus petites valeurs explorées. Les courbes montrent également que, lorsque l'ouvrage fonctionne initialement en ouvrage « court », ce qui est ici le cas pour $M = 0$, l'imposition du champ provoque une diminution du débit pour une même charge motrice disponible. Un tel effet est donc de sens opposé à celui déjà constaté dans les tubes rectilignes et uniformes initialement parcourus par un courant turbulent, correspondant il est vrai à la zone de transition (2).

Une deuxième série d'expériences est effectuée sur un ouvrage géométriquement semblable au précédent, caractérisé par D = 3,3 mm et d = 0,51 mm, disposé dans le même entrefer que celui initialement utilisé. Les mesures sont effectuées pour des valeurs de M respectivement égales à 0 et à 105. Les points expérimentaux se placent avec une assez bonne précision sur les droites correspondantes déjà tracées, quoique systématiquement un peu en dessous de ces droites. Ce léger décalage peut provenir d'un biseautage imparfaitement semblable des orifices ou d'un défaut d'uniformité du champ magnétique. A cette réserve près, la similitude des dimensions linéaires se trouverait vérifiée dans le cadre des hypothèses faites.

Notons pour terminer que l'analyse dimensionnelle donnerait également la relation suivante, équivalente à celle écrite plus haut

$$h = \frac{V^2}{2g} f(R_e, M),$$

relation qui correspond à la forme classique généralement utilisée dans l'étude des pertes de charge des systèmes en charge. L'expression initialement retenue, qui aboutit à une représentation géométrique simple, nous a paru de ce fait préférable.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) E. Crausse et Y. Poirier, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2772 et 250, 1960, p. 2533.

(2) J. Hartmann et F. Lazarus, *Hg-Dynamics I, Mathematisk-fysike Meddelelser*, 15, n° 6, 1937. E. Crausse et Y. Poirier, *Publications Scientifiques de l'Université d'Alger*, série B, 3, n° 1, mars 1957.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences d'Alger.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude expérimentale de l'effet d'échelle sur la cavitation dans les turbomachines hydrauliques.* Note de M. **Jean Beaufrère**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente, nous avons analysé cet effet d'échelle et trouvé son sens de variation en fonction de la chute d'essai choisie. Nous voulons maintenant vérifier les résultats obtenus et donner une loi empirique de variation du coefficient σ_{T_a} de Thoma correspondant à l'apparition de la cavitation.

L'étude expérimentale a été réalisée sur la plateforme d'essais de modèles réduits de turbines d'Électricité de France à Chatou, dont les caractéristiques sont indiquées dans *Aménagement d'une station d'essais de modèles réduits de turbomachines au Laboratoire National de Chatou* de M. P. Bourguignon.

Pour caractériser l'état de cavitation, nous devons utiliser :
— les grandeurs énergétiques : mesure du rendement;
— les pressions acoustiques émises par les bulles de cavitation :
— Observations des impulsions à l'oscilloscope, étude d'oscillogrammes;
— Mesure du niveau moyen de bruit. Analyse de fréquence du bruit;
— Mesure de la pseudo fréquence de cavitation.
— les observations visuelles :
— Stroboscopie;
— Photographie (au millionième de seconde);
— Cinéma ultrarapide (1500 à 3 000 images à la seconde).

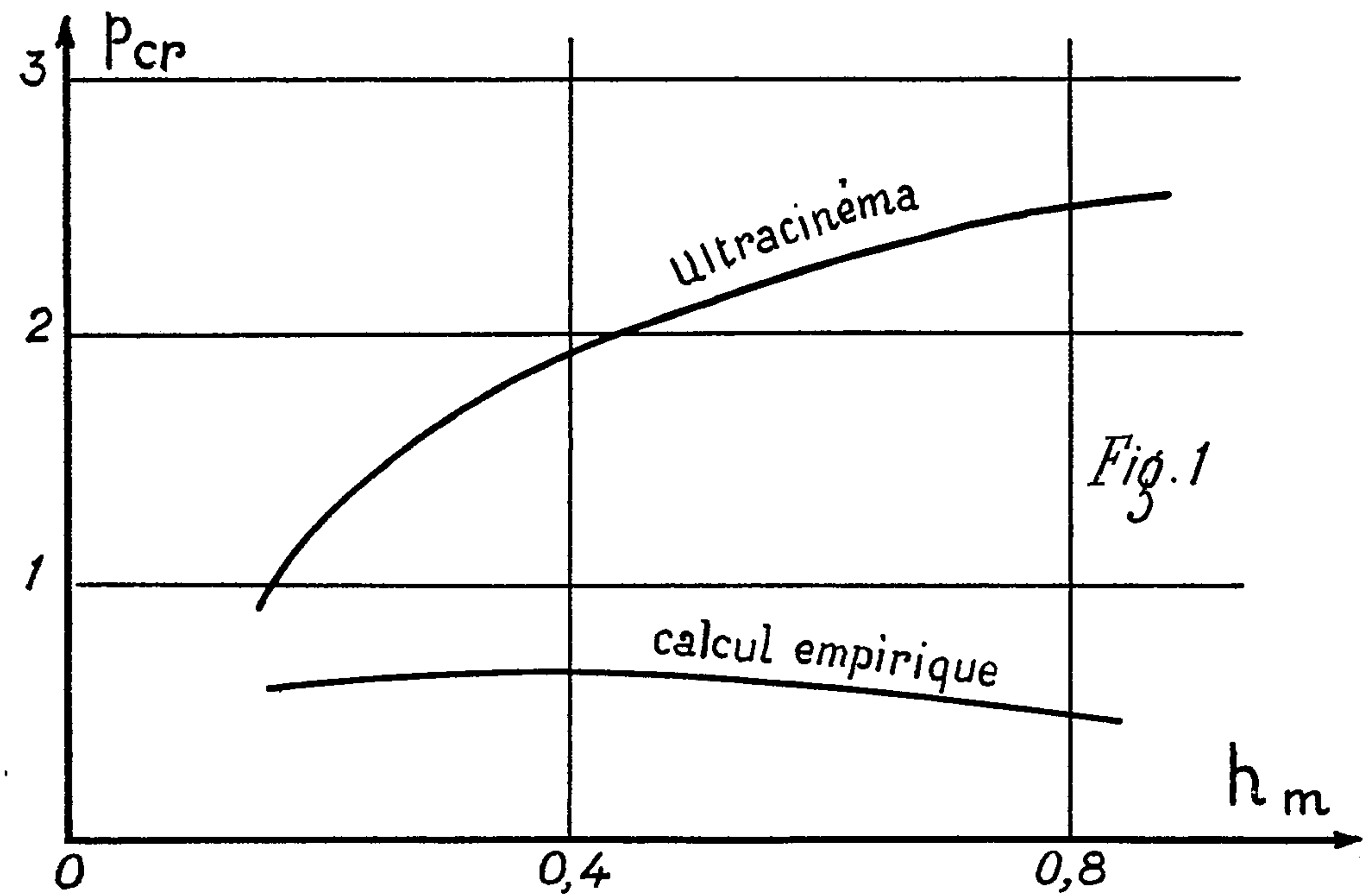
Tous ces procédés nous ont permis de déterminer de façon relativement précise le seuil d'apparition de la cavitation, et le seuil de cavitation critique correspondant à une chute de rendement de 1 %. Ces seuils sont caractérisés respectivement par les σ de Thoma σ_{Ta} et σ_{Tcr}.

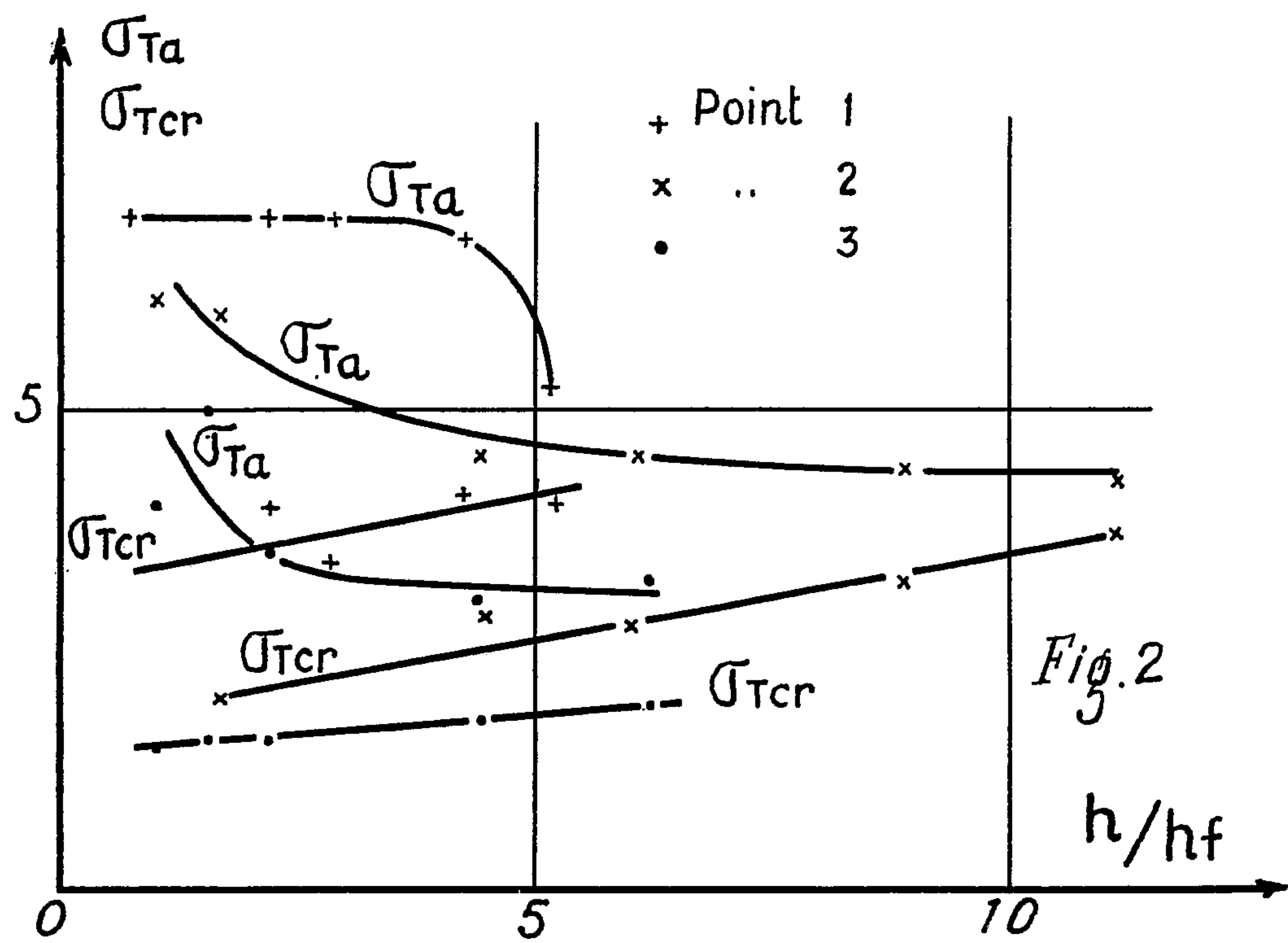
Le σ_{Ta} est déterminé par les observations visuelles et par les points où les courbes de rendement, de bruit et de fréquence, sensiblement rectilignes en régime non cavitant, présentent une nette discontinuité. Le σ_{Ta} choisi est donc une valeur moyenne des trois valeurs ainsi obtenues, et la précision de cette méthode est comprise entre 5 et 10 %.

Le σ_{Tcr} est déterminé uniquement par la courbe de rendement et sa précision ne dépend que de la fidélité des mesures sur la plate-forme d'essais, qui est de l'ordre de 0,2 %. Mais ce σ_{Tcr} ne caractérise pas forcément une nette aggravation des dangers de cavitation et il faut s'assurer que le σ_{Tcr} obtenu correspond bien à une chute rapide du rendement.

L'étude de la variation de l'effet d'échelle avec la chute d'essai a été réalisée sur deux modèles réduits de turbines Kaplan à axe horizontal, destinées à équiper des groupes « bulbes » : le modèle « Rance » et le modèle Cambeyrac ».

Dans le σ_T de Thoma, le terme qui risque de sentir le plus grand effet d'échelle à l'apparition de la cavitation est la pression critique, supposée constante quelle que soit la chute d'essai et égale à la pression de vapeur. Si ceci était vrai, la loi de variation du σ_{Ta} en fonction de la chute d'essai serait hyperbolique ; or, cette loi doit être corrigée pour obtenir une bonne





représentation du phénomène expérimental, et nous avons pris une fonction exponentielle comme fonction correctrice :

$$\sigma_{H_a} = A + \frac{B}{\frac{h}{h_F}} + C\, e^{-D\frac{h}{h_F}}$$

h, chute d'essai;

h_F, chute d'essai en similitude de Froude;

A, B, C, D, constantes qui dépendent des caractéristiques de la turbine et du point de fonctionnement étudié.

Nous pouvons alors déterminer une loi de variation de la pression critique telle que le nouveau σ ainsi déterminé ne subisse pas d'effet d'échelle à l'apparition de la cavitation.

Posons

$$\sigma_{H_a} = \frac{p - k_{pv}}{h} = A.$$

Il vient

$$p_{cr} = k_{pv} = p_v \left[1 + B\frac{h_F}{p_v} + C\frac{h}{p_v} e^{-D\frac{h}{h_F}} \right].$$

Nous comparons cette loi de variation avec celle obtenue en déterminant la pression dans les bulles de cavitation : l'étude à l'ultracinéma permet de suivre l'évolution d'une bulle, et de calculer la pression cherchée grâce à une adaptation des résultats de Lord Rayleigh :

$$P = P(t) + \rho \left[RR'' + \frac{3}{2} R'^2 + \frac{2\sigma}{R} \right],$$

$P(t)$, pression statique au centre de la bulle s'il n'y avait pas de cavitation;

ρ, densité de l'eau;

R, R', R'', rayon de la bulle. Dérivées première et seconde;

σ, tension superficielle.

L'ensemble des résultats est reproduit par les figures 1 et 2.

RELATIVITÉ. — *Sur les identités de conservation d'une généralisation de la théorie du champ unifié asymétrique.* Note (*) de M. **Nguyen Phong Chau**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Récemment, M.-A. Tonnelat a proposé une généralisation de la théorie du champ unifié d'Einstein-Schrödinger. Les équations de la théorie obtenues à partir d'un lagrangien généralisé

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1, \qquad \mathcal{L}_0 = \mathcal{G}^{\mu\nu} K_{\mu\nu}, \qquad \frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial g^{\mu\nu}} = -\varkappa\sqrt{-g}\, T_{\mu\nu},$$
$$K_{\mu\nu} = a R_{\mu\nu} + a' R_{\nu\mu} + b \tilde{R}_{\nu\mu} + b' \tilde{R}_{\mu\nu} + c P_{\mu\nu} + d \tilde{P}_{\mu\nu} + e \Gamma_\mu \Gamma_\nu$$

par variations libres de $g^{\mu\nu}$ et de $\Gamma^\rho_{\mu\nu}$ sont

$$(1) \qquad K_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} K = \varkappa T_{\mu\nu},$$
$$(2) \qquad G^{\mu\nu}{}_\rho = 0 \quad (^1).$$

En se limitant à un cas particulier ou

$$ab' - ba' = 0,$$

on peut écrire (1) et (2) d'une façon assez simple en termes de $\mathcal{G}^{\mu\nu}$, Γ_ρ et de la connexion $L^\rho_{\mu\nu}$ de torsion nulle

$$L^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\mu\nu} + \left(\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right)\delta^\rho_\mu \Gamma_\nu + \left(-\frac{1}{3} + \frac{m}{2}\right)\delta^\rho_\nu \Gamma_\mu,$$
$$(3) \qquad m(a' + b') = \frac{2}{3}(a' - b') \quad \text{ou} \quad m(a + b) = \frac{2}{3}(a - b).$$

On a

$$(4) \quad K_{\mu\nu} = a W_{\mu\nu} + a' W_{\nu\mu} + b \tilde{W}_{\nu\mu} + b' \tilde{W}_{\mu\nu} + c Q_{\mu\nu} + d \tilde{Q}_{\mu\nu} + p(\partial_\mu \Gamma_\nu - \partial_\nu \Gamma_\mu) + q \Gamma_\mu \Gamma_\nu,$$
$$(5) \quad p \mathfrak{F}^\nu + q \underset{-}{\mathcal{G}}^{\nu\sigma} \Gamma_\sigma = 0,$$
$$(6) \quad D_\rho \underset{+-}{\mathfrak{S}}^{\mu\nu} = r \delta^\mu_\rho \mathfrak{S}^\nu + t \delta^\nu_\rho \mathfrak{S}^\mu.$$

$W_{\mu\nu}$, $Q_{\mu\nu}$ étant les deux contractions du tenseur de courbure formé avec les $L^\rho_{\mu\nu}$, $\tilde{W}_{\mu\nu}$, $\tilde{Q}_{\mu\nu}$ celles du tenseur de courbure formé avec les $\tilde{L}^\rho_{\mu\nu} = L^\rho_{\nu\mu}$:

$$p = \left(\frac{1}{6} - \frac{15}{8} m^2\right)(a + b - a' - b') + c - d + \frac{5m}{2}(c + d),$$
$$q = \left(\frac{1}{3} - \frac{3m^2}{4}\right)(a + b + a' + b') + e,$$
$$r = \frac{2}{3} \frac{c + d}{a + b - a' - b'} - \frac{1}{3}\left(1 + \frac{3m}{2}\right), \qquad t = r + \frac{2}{3},$$
$$\mathfrak{S}^{\mu\nu} = (a + b)\mathcal{G}^{\mu\nu} + (a' + b')\mathcal{G}^{\nu\mu}, \qquad \mathfrak{S}^\nu = \partial_\sigma \underset{\vee}{\mathfrak{S}}^{\nu\sigma} \quad (^2).$$

Les systèmes (5) et (6) sont équivalents à (2). Mais (6) à lui seul détermine sauf cas particulier les $L^\rho_{\mu\nu}$ en fonction des $\mathfrak{S}^{\mu\nu}$, donc des $\mathcal{G}^{\mu\nu}$ d'une

façon unique. Il résulte donc de la définition (6) de la connexion quatre identités de conservation. Dans cette Note on se propose de les expliciter, de les mettre sous la forme d'une divergence ordinaire en introduisant un « pseudo-tenseur d'impulsion-énergie » et de donner l'expression de l'impulsion-énergie totale sous la forme d'une divergence ordinaire.

On suivra de près la marche des calculs réalisés par Schrödinger dans son cas [3].

2. Posons

$$\Lambda^{\rho}_{\alpha\beta} = L^{\rho}_{\alpha\beta} - \delta^{\rho}_{\beta} L^{\sigma}_{\alpha\sigma}, \qquad \Lambda_{\alpha\beta} = L^{\lambda}_{\alpha\beta} L^{\rho}_{\lambda\rho} - L^{\lambda}_{\alpha\rho} L^{\rho}_{\lambda\beta}, \qquad \mathfrak{A} = \mathfrak{S}^{\alpha\beta} \Lambda_{\alpha\beta}.$$

Utilisant (6) on vérifie facilement la relation suivante :

$$(7) \qquad \delta\mathfrak{A} = -\left(W_{\alpha\beta} + \frac{3t}{2} Q_{\alpha\beta}\right) \delta\mathfrak{S}^{\alpha\beta} + \partial_{\rho}\left(\Lambda^{\rho}_{\alpha\beta}\, \delta\mathfrak{S}^{\alpha\beta} + 3t L^{\sigma}_{\alpha\sigma}\, \delta\mathfrak{S}^{\overset{\alpha\rho}{\vee}}\right).$$

Posons ensuite

$$I = \int \left(W_{\alpha\beta} + \frac{3t}{2} Q_{\alpha\beta}\right) \mathfrak{S}^{\alpha\beta}\, d\tau,$$

on établit sans difficultés, toujours en se servant de (6),

$$(8) \qquad \begin{aligned} \delta I = & \int \left(W_{\alpha\beta} + \frac{3t}{2} Q_{\alpha\beta}\right) \delta\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\, d\tau \\ & + \int \partial_{\rho}\left[\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\, \delta L^{\rho}_{\alpha\beta} - \delta^{\rho}_{\beta} \mathfrak{S}^{\alpha\beta}\, \delta L^{\sigma}_{\alpha\sigma} + \frac{3t}{2}\left(\delta^{\rho}_{\beta}\, \delta L^{\sigma}_{\alpha\sigma} - \delta^{\rho}_{\alpha}\, \delta L^{\sigma}_{\beta\sigma}\right) \mathfrak{S}^{\alpha\beta}\right] d\tau. \end{aligned}$$

3. Soit l'intégrale non invariante :

$$J = \int_{G} \mathfrak{A}\, d\tau$$

intégrée sur un domaine fixe G de V^4. Considérons un changement infinitésimal de repère de la forme

$$x'^{\alpha} = x^{\alpha} + \xi^{\alpha}.$$

Le changement total de J noté $\delta^{*} J$ dû à ce changement de repère est

$$(9) \qquad \delta^{*} J = \int_{G} \delta^{*} \mathfrak{A}\, d\tau + \int_{G} \partial_{\alpha}(\mathfrak{A}\xi^{\alpha})\, d\tau.$$

Utilisant (7) et la relation

$$(10) \qquad \delta^{*}\mathfrak{S}^{\alpha\beta} = \mathfrak{S}^{\sigma\beta}\, \partial_{\sigma}\xi^{\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\sigma}\, \partial_{\sigma}\xi^{\beta} - \partial_{\sigma}(\mathfrak{S}^{\alpha\beta}\xi^{\sigma}),$$

on déduit

$$(11) \qquad \begin{aligned} \delta^{*} J = & -\int \Big\{ \partial_{\rho}\left[\xi^{\sigma}\left(\mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma} - \delta^{\rho}_{\sigma} \mathfrak{S}^{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}\right)\right] \\ & \qquad - \xi^{\sigma}\left[\partial_{\rho}\left(\mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma} - \partial_{\sigma} W_{\alpha\beta} \mathfrak{S}^{\alpha\beta}\right)\right] \Big\}\, d\tau \\ & - \frac{3t}{2} \int \Big\{ \partial_{\rho}\left[\xi^{\sigma}\left(2\mathfrak{S}^{\overset{\rho\alpha}{\vee}} Q_{\sigma\alpha} - \delta^{\rho}_{\sigma} \mathfrak{S}^{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}\right)\right] - \xi^{\sigma}\left(2 Q_{\alpha\sigma} \mathfrak{S}^{\alpha}\right) \Big\}\, d\tau \\ & + \int \partial_{\rho}\left[\mathfrak{A}\xi^{\rho} + \Lambda^{\rho}_{\alpha\beta}\, \delta^{*}\mathfrak{S}^{\alpha\beta} + 3t L^{\sigma}_{\alpha\sigma}\, \delta^{*}\mathfrak{S}^{\overset{\alpha\rho}{\vee}}\right] d\tau. \end{aligned}$$

4. *a.* Si ξ^α, $\partial_\rho \xi^\alpha$ ainsi que $\partial_{\rho\sigma}\xi^\alpha$ s'annulent sur le bord de G il en sera de même des $\delta^* \mathfrak{S}^{\alpha\beta}$ et des $\delta^* L^{\rho}_{\alpha\beta}$ (4). La deuxième intégrale de (9) disparaît, δ^* J se réduit à la variation de l'intégrale invariante I d'après (8), par suite est nulle. Comme ξ^σ peut être choisi arbitrairement dans G on déduit

$$(12) \qquad \partial_\rho(\mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma}) - \partial_\sigma W_{\alpha\beta} \mathfrak{S}^{\alpha\beta} + 3t\, Q_{\alpha\sigma} \mathfrak{S}^\alpha \equiv 0.$$

b. Tenant compte de (12) l'expression de (11) se simplifie. Utilisant (10) on explicitera alors les variations de $\mathfrak{S}^{\alpha\beta}$. Pour une transformation linéaire à vecteur ξ^α constant, $\mathcal{A}$ se comporte comme un invariant, donc sa variation est nulle. Comme ξ^α sont arbitraires dans G on déduit donc

$$(13) \qquad \partial_\rho(\mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}) - \partial_\rho(\delta^\rho_\sigma \mathcal{A} - \Lambda^\rho_{\alpha\beta}\, \partial_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta})$$
$$+ \frac{3t}{2} \partial_\rho\Big(2\, \mathfrak{S}^{\overset{\rho\alpha}{\vee}} Q_{\sigma\alpha} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}\Big) + 3t\, \partial_\rho\Big(L^\lambda_{\alpha\lambda}\, \partial_\sigma \mathfrak{S}^{\overset{\alpha\rho}{\vee}}\Big) \equiv 0.$$

c. Les identités (13) permettent de simplifier encore l'intégrale (11). Considérons maintenant une transformation à $\partial_\sigma \xi^\alpha$ constants, qui est encore linéaire. $\mathcal{A}$ se comporte toujours comme un invariant. Par le même raisonnement on aboutit à

$$(14) \qquad \mathfrak{S}^{\rho\alpha} W_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} W_{\alpha\sigma} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} - (\delta^\rho_\sigma \mathcal{A} - \Lambda^\rho_{\alpha\beta}\, \partial_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta})$$
$$- \partial_\lambda(\mathfrak{S}^{\rho\alpha} \Lambda^\lambda_{\sigma\alpha} + \mathfrak{S}^{\alpha\rho} \Lambda^\lambda_{\alpha\sigma} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\alpha\beta} \Lambda^\lambda_{\alpha\beta}) + \frac{3t}{2}\Big(2\, \mathfrak{S}^{\overset{\rho\alpha}{\vee}} Q_{\sigma\alpha} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\overset{\alpha\beta}{\vee}} Q_{\alpha\beta}\Big)$$
$$+ 3t\, L^\lambda_{\alpha\lambda}\, \partial_\sigma \mathfrak{S}^{\overset{\alpha\rho}{\vee}} - 3t\, \partial_\lambda\Big(\mathfrak{S}^{\overset{\rho\lambda}{\vee}} L^\tau_{\sigma\tau} + \delta^\lambda_\sigma \mathfrak{S}^{\overset{\alpha\rho}{\vee}} L^\tau_{\alpha\tau} - \delta^\rho_\sigma \mathfrak{S}^{\overset{\alpha\lambda}{\vee}} L^\tau_{\alpha\tau}\Big) \equiv 0.$$

5. La formule (12) peut être déduite directement des identités de Bianchi (5) et du système (6). Dans le cas $t = 0$ (donc $r = -2/3$), (6) se réduisent aux équations étudiées par L. Bouche. Alors (12), (13), (14) ont exactement la même forme que celles signalées par Schrödinger. Dans le cas $t \neq 0$, certains nouveaux termes apparaissent. Nous étudierons leurs contributions dans les équations approchées du mouvement. Il est facile de vérifier que dans l'hypothèse $\mathcal{L}_1 = 0$, les identités (12) restent encore identités pures si l'on utilise toutes les équations de champs.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2327.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3125.

(3) *Proc. Roy. Iri. Acad.*, 52 A, 1948.

(4) LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, p. 253.

(5) S. MAVRIDÈS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2482.

RELATIVITÉ. — *Covariance générale et lois de conservation.* Note de M. **Philippe Droz-Vincent**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le théorème de Nœther est appliqué à une action lagrangienne invariante par rapport aux changements de coordonnées curvilignes. L'emploi de dérivées de Lie permet de construire des intégrales conservatives covariantes.

1. En Relativité restreinte les lois de conservation du moment cinétique et de l'impulsion-énergie d'un champ peuvent se déduire du théorème de Nœther ([1]) grâce à l'invariance de l'intégrale d'action par rapport au groupe des rotations et à celui des translations ([2]). On peut alors, par intégration sur une hypersurface du genre espace, définir des grandeurs intégrales dont chaque composante correspond à un groupe à un seul paramètre de transformations : par exemple la composante P_4 de l'impulsion peut être associée au groupe des translations le long de l'axe Ox^4. Par contre, dans une théorie affine, où l'on considère une action invariante dans tout changement de coordonnées curvilignes, les lois de conservation résultant du théorème de Nœther ne permettent plus de distinguer sans ambiguïté une impulsion et un moment cinétique, parce que le groupe des déplacements nous fait défaut. Si nous voulons cependant définir des intégrales conservatives il faudra accepter qu'elles dépendent d'un groupe de transformations plus ou moins arbitraire. Afin d'être covariantes elles devront être scalaires. On cherchera donc à former des densités vectorielles conservatives.

2. L'énoncé du théorème de Nœther envisage à la fois une variation des grandeurs de champ Q_A et une transformation de coordonnées.

Ce double processus $(Q_A \to Q'_A \to Q'_{A'})$ définit une transformation qu'on suppose dépendre d'un nombre fini de paramètres ε^j. Dans cette transformation, aux $\delta Q_A = Q'_{A'} - Q_A$, correspond, pour l'action A de densité $\mathcal{L}$, la variation

$$\delta A = -\int \partial_\mu \theta^\mu \, dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 \wedge dx^4,$$

où θ^μ est la pseudo-densité de E. Nœther :

$$\theta^\mu = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial Q_{A\mu}} (Q_{A\nu} \xi^\nu - \delta Q_A) - \mathcal{L} \xi^\mu. \tag{1}$$

On écrit $Q_{A\mu}$ pour $\partial_\mu Q_A$. La transformation envisagée comporte le changement infinitésimal de coordonnées

$$x^{\mu'} = x^\mu + \xi^\mu.$$

Dans la suite, pour avoir une intégrale d'action invariante, on se bornera à des transformations qui se réduisent à un changement de coordonnées.

Alors si les Q_A sont des tenseurs ou des connexions affines on aura simplement

$$\delta Q_A = X(\vec{\xi})\, Q_A - \xi^\nu Q_{A\nu}, \tag{2}$$

où pour tout $\vec{v}$ contravariant $X(\vec{v})$ désigne l'opérateur de dérivation de Lie associé à $\vec{v}$.

En portant (2) dans (1) et en posant

$$\mathfrak{T}^\mu(\vec{v}) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial Q_{A\mu}} X(\vec{v})\, Q_A - v^\mu \mathcal{L}, \tag{3}$$

on obtient l'expression suivante qui fait apparaître le pseudo-tenseur canonique d'impulsion-énergie $\mathfrak{T}^\mu{}_\nu$:

$$\theta^\mu = 2\xi^\nu \mathfrak{T}^\mu{}_\nu - \mathfrak{T}^\mu(\vec{\xi}). \tag{4}$$

Le théorème de Nœther assure la conservation de θ^μ. Dans les théories affines de la gravitation $\partial \mathcal{L}/\partial Q_{A\mu}$ est une densité tensorielle, donc $\mathfrak{T}^\mu(\vec{\xi})$ est une densité vectorielle.

3. θ^μ et $\mathfrak{T}^\mu{}_\nu$ étant conservatifs, $\mathfrak{T}^\mu(\vec{\xi})$ le sera également s'il existe un système de coordonnées où les $\xi^\nu = \varepsilon^j \xi^\nu_j$ sont constants dans tout l'espace-temps. Dans une variété homéomorphe à R^4 il suffit, pour que ce système (*a priori* global) existe, que les ε^j soient en nombre ≤ 4 et que les $\vec{\xi}_j$ ne s'annulent jamais. C'est le cas pour tout groupe à un paramètre ε, sans point invariant, à trajectoires homéomorphes à R^1. Un tel groupe sera dit de « pseudo-translations ».

L'intégrale conservative

$$P = \int \mathfrak{T}^\mu(\vec{X})\, d\sigma_\mu \qquad (\vec{\xi} = \varepsilon \vec{X}) \tag{5}$$

est un scalaire que nous considérerons comme du genre énergie ou impulsion suivant que $\vec{X}$ est du genre temps ou espace.

4. Pour généraliser la notion euclidienne de moment cinétique par rapport à un 2-plan considérons deux groupes de « pseudo-translations », de générateurs $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$ ($\vec{\xi}_1 = \varepsilon \vec{X}_1$, $\vec{\xi}_2 = \varepsilon \vec{X}_2$, X_1 et X_2 opérateurs de dérivation de Lie pour $\vec{X}_1$ et $\vec{X}_2$). Étant données deux fonctions quelconques f_1 et f_2, le vecteur $\vec{X}$:

$$\vec{X} = f_1 \vec{X}_2 - f_2 \vec{X}_1 \qquad (\vec{\xi} = \varepsilon \vec{X})$$

engendre un groupe à un paramètre qui généralise un groupe de rotations. La quantité

$$\theta^\mu(\vec{\xi}) = \varepsilon \mathfrak{M}^\mu$$

est alors déterminée par

$$\mathcal{M}^{\mu} = 2\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial Q_{A\mu}}(f_1 X_2 - f_2 X_1)\, Q_A + 2X^{\mu}\mathcal{L} - \mathcal{T}^{\mu}(\vec{X}). \tag{6}$$

Nous regarderons $\mathcal{M}^{\mu}$ comme une densité de moment cinétique, tandis que le moment orbital densitaire sera

$$m^{\mu} = f_1 \mathcal{T}^{\mu}(\vec{X}_2) - f_2 \mathcal{T}^{\mu}(\vec{X}_1). \tag{7}$$

Le spin s^{μ}, nul pour un champ scalaire, peut être défini par

$$\mathcal{M}^{\mu} = m^{\mu} + s^{\mu}. \tag{8}$$

En général $\mathcal{M}^{\mu}$ est conservatif, m^{μ} et s^{μ} ne l'étant pas. $\mathcal{M}^{\mu}$ détermine une intégrale première scalaire.

5. Pour $X_1^{\mu} = \delta^{\mu}{}_1$ on trouve $\mathcal{T}^{\mu}(\vec{X}_1) = \mathcal{T}^{\mu}{}_1$, composante du pseudo-tenseur canonique, etc. Avec $\xi^{\mu} = (-\varepsilon y, \varepsilon x, 0, 0)$ on aura $\mathcal{M}^{\mu} = \mathcal{M}_{12}{}^{\mu}$, composante du pseudo-tenseur moment cinétique densitaire, tandis que m^{μ} coïncide avec $x\mathcal{T}^{\mu}{}_2 - y\mathcal{T}^{\mu}{}_1$, etc. Aux intégrales premières usuelles qui sont des composantes de pseudo-tenseurs intégraux, le présent formalisme substitue des scalaires dépendant d'un groupe à un paramètre.

La coïncidence qui a lieu entre les pseudo-quantités et les intégrales scalaires pour certains groupes et certains choix de coordonnées justifie les définitions covariantes qu'on a données.

(1) E. Noether, *Nachr. kgl. Ges. Wiss.*, Göttingen, 1918, p. 235.
(2) J. Winogradzki, *Cah. Phys.*, n° 101, 1959, p. 17.

RELATIVITÉ. — *Propriétés globales des espaces-temps périodiques clos.* Note de M. **André Avez**, présentée par M. Joseph Pérès.

Si un espace-temps régulier est périodique et clos, il est à constante cosmologique positive en schéma fluide parfait-champ électromagnétique, et localement euclidien dans le cas extérieur.

Notations. — Ce sont celles de Lichnerowicz ([1]).

1. *Définition des espaces-temps réguliers, périodiques et clos.* — Soit R la droite numérique. Nous dirons qu'un espace-temps régulier V_4 est périodique et clos, s'il existe une variété à trois dimensions V_3, close, orientable, de classe C^4, et un homéomorphisme h, de classe C^4, de V_4 sur $V_3 \times R$ satisfaisant à :

a. Les variétés $h^{-1}(V_3 \times t)$, où $t \in R$, sont orientées dans l'espace.

b. Les variétés $\overset{-1}{h}(x \times R)$, où $x \in V_3$, sont orientées dans le temps.

c. La métrique $g_{\alpha\beta}$ de V_4 est de classe C^3 et il existe un nombre τ, appelé période, tel que si l'on désigne par (x, t) le point de V_4 $h^{-1}(x \times t)$, on ait pour $\forall t$, $\forall x$: $ds^2(x, t) = ds^2(x, t+\tau)$.

Avec ces notations, $t = f(x)$, f de classe C^0, sera l'équation d'une variété à trois dimensions de V_4, homéomorphe à V_3.

2. *Tenseur de Ricci en schéma fluide parfait-champ électromagnétique.* — Si k est la constante cosmologique, les équations d'Einstein s'écrivent

$$R_{\alpha\beta} = \chi\left[(\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}(\rho - p) + \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu} - F_{\alpha\rho} F_\beta{}^\rho\right] - \frac{1}{2} k g_{\alpha\beta}.$$

Un raisonnement dû à M. Lichnenowicz (*loc. cit.*, p. 143) montre que si v_α est un vecteur unitaire temporel arbitraire et si $k \leqq 0$, $R_{\alpha\beta} v^\alpha v^\beta > 0$.

3. *Une formule de cohomologie.* — Soit $\mathcal{R}$ la relation d'équivalence dans V_4 définie par $(x, t) \equiv (x', t')$ $(\mathcal{R}) \Leftrightarrow x = x'$, $t - t' = 0 \pmod{\tau}$. La variété quotient $W_4 = V_4/\mathcal{R}$ est homéomorphe à $V_3 \times T^1$ et de classe C^4, et $\mathcal{R}$ définit une projection $p : V_4 \to W_4$ de classe C^4. W_4 porte une métrique dont l'image réciproque dans V_4 est $g_{\alpha\beta}$.

Soit Σ une sous-variété de V_4 à trois dimensions, d'équation $t = f(x)$, f de classe C^1, orientée dans l'espace. La sous-variété de W_4, $p(\Sigma)$, est à trois dimensions, de classe C^1 et orientée dans l'espace. Sous nos hypothèses, on construit aisément sur W_4 un champ régulier φ_α, orienté dans le temps et fermé. Il se réduit donc sur $W_4 - p(\Sigma)$ à un champ de gradients $\partial_\alpha U$, et si v_α est un champ cofermé orienté dans le temps

$$\int_{W_4} \varphi_\alpha v^\alpha\, dv = \int_{W_4 - p(\Sigma)} \partial_\alpha U . v^\alpha\, dv = \int_{W_4 - p(\Sigma)} \nabla_\alpha (U v^\alpha)\, dv = \int_{p(\Sigma)} (U_1 - U_0)\, v^\alpha n_\alpha\, d\sigma,$$

où dv est l'élément de volume de W_4, $d\sigma$ l'élément d'aire de $p(\Sigma)$, n_α son vecteur unitaire normal, $U_1 - U_0$ la discontinuité de U à la traversée de $p(\Sigma)$.

Il est immédiat que $U_1 - U_0 = \int \partial_\alpha U \, dx^\alpha = \oint \varphi_\alpha \, dx^\alpha = \mathcal{L}$, où $\mathcal{L}$ est la période de φ_α ([2]), d'où

$$\int_{W_4} \varphi_\alpha \nu^\alpha \, dv = \mathcal{L} \int_{p(\Sigma)} \nu^\alpha n_\alpha \, d\sigma.$$

4. *Existence sur* V_4 *d'une variété* Σ *maximale.* — Un calcul facile montre que si a^α et b^α sont deux vecteurs, dont l'un temporel, d'une variété à métrique hyperbolique normale

$$(1) \qquad (a^\alpha b_\alpha)^2 \geqq N(a_\alpha) N(b_\alpha).$$

Si le champ ν_α du paragraphe 3 est tel que $|N(\nu_\alpha)| \geqq 1$, sur $p(\Sigma)$, $n_\alpha \nu^\alpha$ est de signe constant et peut être supposé positif. D'après la formule (1) on a donc $n_\alpha \nu^\alpha \geqq 1$ et la formule du paragraphe 3 donne

$$\left| \mathcal{L}^{-1} \int_{W_4} \varphi_\alpha \nu^\alpha \, dv \right| \geqq \text{aire } p(\Sigma).$$

Comme le membre de gauche ne dépend pas de Σ, les aires des $p(\Sigma)$ ont une borne supérieure A.

Il existe une suite de variétés $\Sigma_i \subset V_4$, du type Σ, d'équation $t = f_i(x)$, telle que lim. aire $p(\Sigma_i) = A$. Comme W_4 est compact, les $f_i(x)$ (mod τ) sont également bornées; comme les Σ_i sont orientées dans l'espace, les $f_i(x)$ sont équi-continus. D'après le théorème d'Ascoli-Arzela on peut donc extraire de la suite $f_i(x)$ (mod τ) une suite convergeant uniformément vers une fonction $f_A(x)$ continue. Soit Σ_A la variété d'équation $t = f_A(x)$. Les Σ_i sont orientées dans l'espace et définissent un problème elliptique pour lequel on établit, par une technique due à Rado ([3]), la semi-continuité supérieure de l'aire. Par suite, aire Σ_A = aire $p(\Sigma_A) = A$ et Σ_A est minimale. De raisonnements dus à Gillis ([3]), Morrey ([4]) et Nash ([5]) on déduit que Σ_A est de classe C^3.

5. Soit Σ'_A une variété de V_4 telle que $p(\Sigma_A) = p(\Sigma'_A)$. Feuilletons V_4 par les variétés parallèles à $p(\Sigma_A)$. Leurs trajectoires orthogonales sont des géodésiques de vecteur unitaire ν_α. Du fait que $\nabla_\alpha \nu_\beta = \nabla_\beta \nu_\alpha$, $\nu^\alpha \nabla_\alpha \nu_\beta = 0$, on tire de $R_{\alpha\beta} \nu^\alpha = \nabla_\alpha \nabla_\beta \nu^\alpha - \nabla_\beta \nabla_\alpha \nu^\alpha$:

$$R_{\alpha\beta} \nu^\alpha \nu^\beta + \nabla_\alpha \nu_\beta \nabla^\alpha \nu^\beta = - \nu^\beta \partial_\beta (\nabla_\alpha \nu^\alpha).$$

Intégrons les deux membres à partir de Σ_A sur une géodésique précipitée, en remarquant que sur Σ_A : $\nu_\alpha = n_\alpha$, $\nabla_\alpha n^\alpha = 0$,

$$(2) \qquad H \equiv \int_0^s [R_{\alpha\beta} \nu^\alpha \nu^\beta + \nabla_\alpha \nu_\beta \nabla^\alpha \nu^\beta] \, ds = - \nabla_\alpha \nu^\alpha.$$

Intégrons cette fonction sur la partie V de V_4 dont $\Sigma'_A - \Sigma_A$ est le bord :

$$\int_V H \, dv = - \int_V \nabla_\alpha \nu^\alpha \, dv = \int_{\Sigma_A} \nu_\alpha n^\alpha \, d\sigma - \int_{\Sigma'_A} \nu^\alpha n_\alpha \, d\sigma.$$

Mais $\nu_\alpha = n_\alpha$ sur Σ_Λ et, d'après la formule (1), $\nu^\alpha n_\alpha \geqq 1$ sur Σ'_Λ, donc

$$\text{aire } \Sigma'_\Lambda \leqq \text{aire } \Sigma_\Lambda - \int_V \text{H}\, dv. \tag{3}$$

Comme aire $\Sigma'_\Lambda =$ aire Σ_Λ, on a $\int_V \text{H}\, dv \leqq 0$.

Cas extérieur ($\text{R}_{\alpha\beta} = 0$). — Un calcul facile montre que $\nabla_\alpha \nu_\beta \nabla^\alpha \nu^\beta \geqq 0$, l'égalité n'étant obtenue que si $\nabla_\alpha \nu_\beta = 0$. Les formules (2) et (3) entraînent donc $\nabla_\alpha \nu_\beta = 0$. V, et par suite V_4, puisque $p(\text{V}) = \text{W}_4$, sont donc réductibles. Comme $\text{R}_{\alpha\beta} = 0$, V_4 est localement euclidien et la proposition B est satisfaite ([1]).

Cas intérieur ($k \neq 0$). — D'après le paragraphe 2 si $k \leqq 0$, dans certains domaines de V_4, $\text{R}_{\alpha\beta}\nu^\alpha\nu^\beta > 0$. Mais cela entraînerait $\text{H} > 0$ incompatible avec (3). Donc $k > 0$.

(1) LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris.
(2) P. BIDAL et G. DE RHAM, *Comm. Math. Helv.*, 19, 1946-1947.
(3) P. GILLIS, *Studia Mathematica*, 8, 1938, p. 68-77.
(4) C. B. MORREY, *Ann. math. studies*, n° 33, Princeton, 1954, p. 101-159.
(5) J. NASH, *Proc. nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 43, 1957, p. 754-758.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'étude du champ nucléaire avec une distribution rigide de la charge (protonique) à l'aide de la théorie de la Relativité générale.* Note (*) de M. **Jean Gottlieb**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les recherches commencées par Reissner [1] dès l'année 1916 et continuées par d'autres chercheurs [[2] à [7]] ont montré que le formalisme de la théorie de la Relativité générale n'est pas applicable seulement à la gravitation, mais aussi aux phénomènes électriques, à condition de supposer une distribution de charge rigide, pour éviter les forces pondéromotrices à caractère magnétique.

En partant de cette hypothèse, le formalisme de la théorie de la Relativité générale devait être applicable aussi à la distribution protonique rigide. On suppose [8], [9], que la distribution protonique est donnée par

$$(1)\qquad \rho(r)=\begin{cases}\rho_0 & \text{pour } r\leqq A,\\ \rho_0\, e^{-\alpha(r-A)^2} & \text{pour } A< r\leqq R \qquad \text{avec}\quad \alpha=(R-A)^{-2}\ln 2.\end{cases}$$

Pour étudier le champ du noyau on peut employer d'après M. Nuyens [10] la métrique

$$(2)\qquad ds^2=-f_1(r)\,dr^2-r^2(d\theta^2+\sin^2\theta\, d\varphi^2)+f_4(r)\,dt^2$$

correspondant aux équations d'Einstein $b\,[R_{ik}-(1/2)\,g_{ik}R]=T_{ik}$. Nuyens trouve pour l'intérieur de la sphère

$$(3)\qquad (f_1)_i=\frac{r_i}{\omega};\qquad (f_4)_i=\frac{\omega}{r_i}\left(C_1\int_0^{r_i} r_i^{\frac{5}{2}}\,\omega^{-\frac{3}{2}}\,dr_i+C_2\right)^2,$$

avec

$$(4)\qquad \omega=r_i-\varkappa c^3\int_0^{r_i}\rho(r_i)\,r_i^2\,dr_i \qquad \text{et}\qquad \varkappa=-\frac{1}{bc}$$

et pour l'extérieur la métrique de Schwarzschild. Des conditions de continuité à la surface de la sphère des potentiels einsteiniens, il résulte que

$$(5)\qquad C_1=\frac{1}{2}\varkappa c^4\rho(R)\left[\frac{\omega(R)}{R}\right]^{\frac{1}{2}};\qquad C_2=c-C_1\int_0^{R} r_i^{\frac{5}{2}}\,\omega^{-\frac{3}{2}}\,dr_i$$

et

$$(6)\qquad \lambda=\varkappa c^3\int_0^{R}\rho\, r_i^2\,dr_i;\qquad \left.\frac{d^2 r_e}{dr_i^2}\right|_R=\frac{\varkappa c^3\rho(R)\,R^2}{2(R-\lambda)}.$$

Dans le cas de la distribution considérée (1), l'intérieur d'un noyau, de rayon R, peut être divisé en deux domaines : la sphère centrale de rayon A, dont la métrique est

$$(7)\qquad ds^2=-\frac{dr_i^2}{1-\frac{\mu}{3}r_i^2}-r_i^2(d\theta^2+\sin^2\theta\, d\varphi^2)+\left(\frac{3C_1}{\mu}+C^2\sqrt{1-\frac{\mu}{3}r_i^2}\right)^2 dt^2$$

avec $\mu = \varkappa c^3 \rho_0$, et la couche sphérique, pour laquelle $A < r \leqq R$, avec la métrique

$$(8)\qquad ds^2 = -\frac{dr_i^2}{\frac{\omega}{r_i}} - r_i^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) + \frac{\omega}{r_i}\left(c - C_1\int_{r_i}^{R} r_i^{\frac{5}{2}}\omega^{-\frac{3}{2}}\, dr_i\right)^2 dt^2$$

et, parce que $\rho(R) = \rho_0/2$ nous avons $C_1 = (c\mu/4)\sqrt{1-(\lambda/R)}$.

On sait [11] que dans l'approximation semi-relativiste on a

$$f_4 = c^2 + 2\varphi\frac{q}{m},$$

où φ est le potentiel du champ et q/m la charge spécifique de la particule sur laquelle agit le champ. Puisque à l'extérieur de la sphère $\varphi = Ze/\varepsilon_0 r$ et $f_4 = c^2[1-(\lambda/r)]$ où ε_0 est la constante diélectrique du vide, à l'aide de (8) on obtient

$$(9)\qquad \lambda = \frac{2Zeq}{m\varepsilon_0 c^2} = -\frac{c^2 Ze}{4\pi b} \qquad \text{ou} \qquad b = \frac{\varepsilon_0 c^4 m}{8\pi q}.$$

Les résultats obtenus nous conduisent aux conclusions suivantes :

1° On peut s'attendre à la valeur (9) de la constante b, d'après son expression connue : $b = -c^4/8\pi k$ [12] dans le cas du champ gravifique, car les expressions du champ et du potentiel coulombiens sont obtenues à partir des expressions newtoniennes, en remplaçant la constante k par $-q/m\varepsilon$. Si le champ dans lequel on travaille n'est pas relatif au vide, on remplacera en (9) ε_0 par ε et b ne sera plus une constante universelle comme dans le cas gravifique. C'est une conséquence du fait que, contrairement aux actions gravitationnelles, les actions électriques se propagent avec une vitesse qui dépend du milieu. Ainsi *la signification physique de la constante b est en étroite liaison avec la propagation de la perturbation.*

2° *Le potentiel* φ *dans le cas de la distribution* (1) *a toujours un maximum dans l'intervalle* (A, R). Cela résulte du fait que

$$(10)\qquad \left.\frac{d\varphi}{dr_i}\right|_{r_i=A} = \frac{1}{\frac{2q}{m}}\left.\frac{d(f_4)_i}{dr_i}\right|_{r_i=A} > 0; \qquad \left.\frac{d\varphi}{dr_i}\right|_{r_i=R} = \left.\frac{d\varphi}{dr_e}\right|_{r_e=R} = \frac{\lambda c^2}{\frac{2R^2 q}{m}} < 0.$$

3° Le maximum de φ sera d'autant moins aigu, donc d'autant plus facile pour le passage d'une particule, que R sera plus grand comme il résulte de (10).

Ainsi, la théorie de la relativité générale permet d'obtenir certaines conclusions qualitatives sur l'intérieur du noyau. En ce qui concerne les conclusions quantitatives on ne peut avoir de précisions, d'autant plus qu'on ne connaît pas encore la distribution protonique des noyaux (pour lesquels on a très peu de données) [13] et l'on n'a pas introduit la quantification. Notre avis est que le point de vue de M. Louis de Broglie [14], qui demande de lier la théorie de la Relativité générale avec la Méca-

nique quantique est justifié, et, par conséquent, que les problèmes nucléaires ne peuvent pas être traités seulement à l'aide de la théorie de la Relativité ni, comme d'habitude, seulement à l'aide des considérations quantiques.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) H. Reissner, *Ann. Phys.*, 50, 1916, p. 106.
(2) T. T. Vescan, *Acta Bolyaiana*, 2, 1948, p. 12.
(3) T. T. Vescan, *Revue de Physique*, Acad. R. P. R., 2, n° 2, 1957, p. 175.
(4) T. T. Vescan, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2014; 247, 1958, p. 2301.
(5) Z. Gábos, *Studii şi Cerc. de fizică*, 2, nos 3-4, 1951, p. 323.
(6) J. Gottlieb, *Analele şt. ale Univ. Iaşi*, nouv. série, sect. I, t. IV, fasc. 2, 1958, p. 89.
(7) J. Gottlieb, *Il Nuovo Cimento*, 10e série, 14, 1959, p. 1166.
(8) W. Theis, *Naturwiss.*, 41, 1954, p. 184.
(9) G. Szamosi, *Act. Phys. Hung.*, 3, 1954, p. 243.
(10) M. Nuyens, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1925, p. 113.
(11) Landau-Lifchitz, *Theoria polia* (en russe), O.G.I.Z., 1948, p. 284.
(12) Th. de Donder, *La gravifique einsteinienne*, Gauthier-Villars, Paris, 1921.
(13) K. Wildermuth, *Fortschritte der Physik*, 5, 1957, p. 421.
(14) L. de Broglie, *Probleme de filozofie*, n° 4, 1954, p. 139.

(*Chaire de Physique théorique de l'Université de Jassy, Roumanie.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Réfraction et réflexion totale des ondes dans les milieux en mouvement.* Note (*) de M. **André Metz**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des études récentes ont montré que *l'entraînement des ondes par le mouvement du milieu de propagation* ([1]) ne pouvait, en aucune façon, s'appliquer aux ondes lumineuses dans le vide.

Il s'applique aux ondes mécaniques, aux sons et aux ultrasons.

Le cas envisagé jusqu'ici a été celui où des ondes passent d'un milieu dans un autre où la vitesse de propagation des ondes est la même.

Dans le cas général, si c est la vitesse des ondes dans un milieu K et c' la vitesse dans le milieu K', considérons dans le milieu K, se dirigeant vers K', une onde plane AB au temps zéro, A étant un point sur la surface de séparation et B un point tel que la normale BD $= c$.

Soit v la composante de la vitesse de K' par rapport à K, *dans le plan d'incidence.*

(La composante perpendiculaire au plan d'incidence ne peut donner lieu à aucune déviation dans le cas d'ondes planes.)

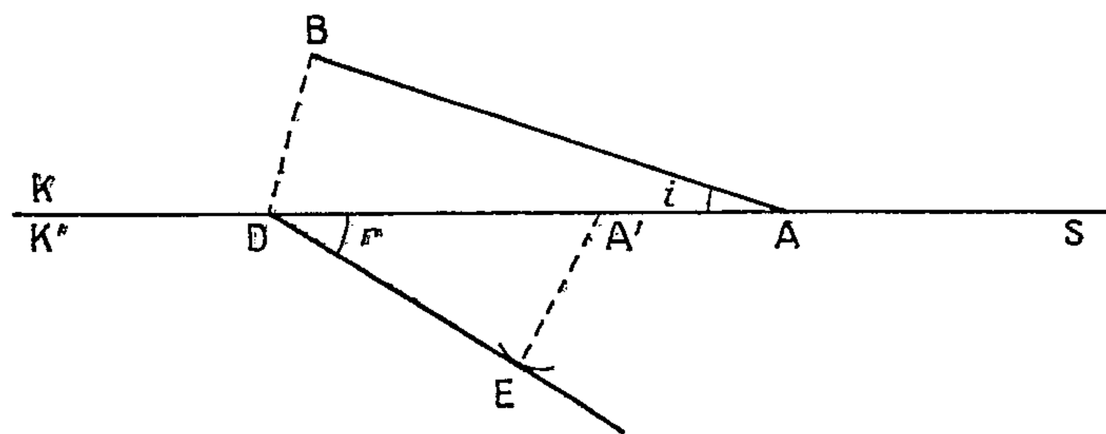


Fig. 1.

Au bout du temps $t = 1$, l'onde passe par le point D, mais le point du milieu K' qui se trouvait au temps zéro en A se trouve en A' tel que AA' $= v$, et la droite DE, trace de l'onde au temps $t = 1$, est tangente en E au cercle de centre A' et de rayon c'.

Si l'on appelle r l'angle ADE, on a AD $=$ AA' $+$ A'D, c'est-à-dire

$$\frac{c}{\sin i} = \frac{v + c'}{\sin r} \qquad \text{ou} \qquad \sin r = \frac{c' \sin i}{c - v \sin i},$$

formule qui, pour $v = 0$ donne celle (bien connue) de la réfraction ordinaire, et pour $c' = c$ celle qui a été établie antérieurement ([1]) pour deux milieux où la vitesse des ondes est la même.

Si les ondes traversent des couches successives (par exemple des couches, d'un même milieu, de vitesses différentes), les déviations s'ajoutent; ceci

s'applique même si ces couches sont d'épaisseur infinitésimale, et si la vitesse varie progressivement sur le parcours de ces ondes.

Il faut remarquer que la construction précédente n'est plus possible à partir d'un angle limite $i = \lambda$ tel que $c/\sin\lambda = \varphi + c'$ ou $\sin\lambda = c/(\varphi + c')$, et qu'il y a alors *réflexion totale* des ondes à la surface de séparation.

Cette réflexion totale ne peut exister que si $c < \varphi + c'$.

A noter que la vitesse φ doit être comptée négativement si le mouvement de K′ par rapport à K est en sens inverse de celui des ondes, de sorte que par exemple, dans le cas où $c' = c$, dans un plan d'incidence donné, la réflexion totale ne peut avoir lieu, pour des ondes venant du milieu K, que pour des directions de sources (qu'on peut appeler « rayons sonores ») situées dans un certain angle $\mu = \pi/2 - \lambda$ *et dans un seul sens.*

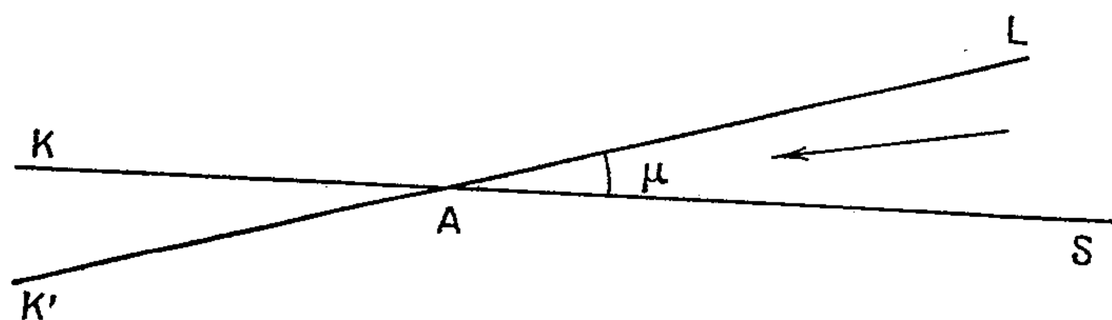


Fig. 2.

On peut donc écrire $\cos\mu = c/(\varphi + c')$.

Les ondes venant du milieu K′ subissent alors la réflexion totale si elles viennent d'une direction située dans l'angle opposé par le sommet.

Il peut y avoir également réflexion totale dans le cas de couches successives de vitesses différentes : les ondes s'infléchissent sur les premières couches rencontrées, puis se réfléchissent sur l'une d'elles.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) A. Metz, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2197 et 248, 1959, p. 1615.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La fusion des corpuscules en théorie fonctionnelle.* Note de M[me] **Florence Destouches-Aeschlimann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude d'un système de deux corpuscules à spin en théorie fonctionnelle relativiste. En certains cas un tel système a des états à ondes relatives constantes. Deux corpuscules de spin 1/2 forment ainsi un système fondu se comportant comme un corpuscule de spin 1. De là une justification physique du procédé formel de fusion.

1. La méthode de fusion de M. Louis de Broglie (1) en Mécanique ondulatoire usuelle apparaît comme un procédé formel pour construire un corpuscule de spin 1 à partir de deux corpuscules de spin 1/2. Cependant, on a tout lieu de penser que la fusion n'est pas seulement un procédé formel mais correspond à un processus physique : il y aurait un état dans lequel deux corpuscules complémentaires apparaîtraient comme fondus et se comporteraient comme un corpuscule de spin 1. Dès les débuts de la théorie de la fusion, J.-L. Destouches (2) avait interprété l'équation d'évolution de M. Louis de Broglie comme l'équation du barycentre des deux corpuscules et l'équation de condition comme l'équation exprimant l'évanescence du mouvement relatif autour du barycentre. Mais toute description dans le cadre de la Mécanique ondulatoire usuelle ne peut être satisfaisante, car elle exige l'utilisation de l'espace de configuration pour deux corpuscules et ceci ne peut s'accorder avec les transformations de Lorentz. De là des difficultés qui n'ont pu, jusqu'ici, être surmontées.

En théorie fonctionnelle, la situation est complètement changée parce qu'on n'a pas à utiliser l'espace de configuration. Chaque corpuscule est représenté par une fonction $u_j(\mathrm{P}, t)$, fonction de point de l'espace-temps, c'est-à-dire par un champ. Il n'y a aucune difficulté d'invariance par les transformations de Lorentz et la méthode de fusion prend dans cette théorie une signification physique satisfaisante.

2. En théorie fonctionnelle, deux corpuscules sont représentés par deux ondes u_1 et u_2 obéissant à des équations non linéaires (3)

$$(1)\qquad \mathcal{L}_1 u_{1\alpha} = \mathcal{N}_{1\alpha} u_{1\alpha}, \qquad \mathcal{L}_2 u_{2\beta} = \mathcal{N}_{2\beta} u_{2\beta}, \qquad \mathcal{L}_j = {}_d\mathfrak{H}_j + i\hbar\frac{\partial}{\partial t}.$$

Si $u_{1\alpha}$ est la $\alpha^{\text{ième}}$ composante de u_1 et $u_{2\beta}$ la $\beta^{\text{ième}}$ de u_2, on définit *l'onde barycentrique* (3) u_{G} par ses composantes $u_{\mathrm{G},\alpha\beta}$ définies ainsi

$$(2)\qquad u_{\mathrm{G}}(\mathrm{P}, t)_{\alpha\beta} = u_1(\mathrm{P}, t)_\alpha . u_2(\mathrm{P}, t)_\beta.$$

De (1) et (2) résulte une équation d'ondes pour u_{G}.

On définit des *ondes relatives* par

$$(3)\qquad u_{r,1,\alpha\beta} = u_{1\alpha} . u_{\mathrm{G},\alpha\beta}^{-\frac{m_1}{\mathrm{M}}}, \qquad u_{r,2,\alpha\beta} = u_{2\beta} . u_{\mathrm{G},\alpha\beta}^{-\frac{m_2}{\mathrm{M}}},$$

où $M = m_1 + m_2$. De là l'on tire u_1 et u_2 en fonction de u_G et de $u_{r,1}$ et $u_{r,2}$. De (1), (2), (3), on obtient des équations pour l'onde barycentrique u_G et pour les ondes relatives $u_{r,1}$ et $u_{r,2}$.

On voit que $u_{r,1,\alpha\beta} \cdot u_{r,2,\alpha\beta} = 1$; on définit alors une *onde réduite* $u_{r,\alpha\beta}$ par

$$(4) \qquad u_{r,\alpha\beta} =_d u_{r,2,\alpha\beta} \cdot u_{r,1,\alpha\beta}^{-1} = u_{r,2,\alpha\beta}^{2} = u_{r,1,\alpha\beta}^{-2} = u_{1\alpha}^{-\frac{2m_2}{M}} \cdot u_{2\beta}^{\frac{2m_1}{M}}.$$

On obtient comme équation pour u_r :

$$(5) \qquad i\hbar \frac{\partial u_{r,\alpha\beta}}{\partial t} = \frac{2}{M}(m_1 \mathfrak{N}_{2\beta} - m_2 \mathfrak{N}_{1\alpha}) u_{r,\alpha\beta} + \frac{2 u_{r,\alpha\beta}}{M}(m_2 u_{1\alpha}^{-1} \mathfrak{H}_1 u_{1\alpha} - m_1 u_2^{-1} \mathfrak{H}_2 u_{2\beta}).$$

Le mouvement relatif s'évanouit si $\arg u_{r,\alpha\beta} = 0$ pour $\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4$; ceci a lieu en particulier si $u_{r,\alpha\beta} = \text{Cte}$.

3. Nous dirons que deux corpuscules sont *fondus* si les ondes relatives $u_{r,1,\alpha\beta}$ et $u_{r,2,\alpha\beta}$ sont constantes ou encore si l'onde réduite $u_{r,\alpha\beta}$ est constante. Dans ces conditions, l'équation de l'onde barycentrique se réduit à

$$(6) \qquad i\hbar \frac{\partial u_{G,\alpha\beta}}{\partial t} = (\mathfrak{N}_{1\alpha} + \mathfrak{N}_{2\beta}) u_{G,\alpha\beta} - u_{G,\alpha\beta}^{1-\frac{m_1}{M}} \mathfrak{H}_1 u_G^{\frac{m_1}{M}} - u_{G,\alpha\beta}^{1-\frac{m_2}{M}} \mathfrak{H}_2 u_G^{\frac{m_2}{M}}.$$

Cette équation doit être complétée par la condition d'évanescence du mouvement relatif

$$(7) \qquad 0 = \frac{m_1}{M} \mathfrak{N}_{2\beta} - \frac{m_2}{M} \mathfrak{N}_{1\alpha} - \frac{m_1}{M} u_{G,\alpha\beta}^{-\frac{m_2}{M}} \mathfrak{H}_2 u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_2}{M}} + \frac{m_2}{M} u_{G,\alpha\beta}^{-\frac{m_1}{M}} \mathfrak{H}_1 u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_1}{M}}.$$

Il faut encore exprimer que ces deux équations (6) et (7) sont compatibles. Lorsqu'elles le sont, les équations correspondantes définissent un système fondu constituant un corpuscule de spin maximal 1 (spin 0 ou 1). On peut combiner linéairement les équations précédentes, puis les transformer en

$$(8) \qquad i\hbar \frac{\partial u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_1}{M}}}{\partial t} = \mathfrak{N}_{1\alpha} u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_1}{M}} - \mathfrak{H}_1 u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_1}{M}}, \qquad i\hbar \frac{\partial u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_2}{M}}}{\partial t} = \mathfrak{N}_{2\beta} u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_2}{M}} - \mathfrak{H}_2 u_{G,\alpha\beta}^{\frac{m_2}{M}}.$$

4. Si l'on a $m_1 = m_2$, les équations précédentes constituent les équations d'un corpuscule de spin 1 représenté par une onde $u_{I,\alpha\beta}$ si l'on pose

$$(9) \qquad u_{I,\alpha\beta} =_d u_{G,\alpha\beta}^{\frac{1}{2}}.$$

Les équations (8) fournissent les équations de l'onde $u_{I,\alpha\beta}$ du corpuscule de spin 1 obtenu par fusion de deux corpuscules de spin 1/2 de même masse :

$$(10) \qquad i\hbar \frac{\partial u_{I,\alpha\beta}}{\partial t} = \mathfrak{H}_{1\alpha} u_{I,\alpha\beta} - \mathfrak{N}_1 u_{I,\alpha\beta}, \qquad i\hbar \frac{\partial u_{I,\alpha\beta}}{\partial t} = \mathfrak{H}_{2\beta} u_{I,\alpha\beta} - \mathfrak{N}_2 u_{I,\alpha\beta}.$$

On peut combiner ces équations de différentes façons et notamment par addition et soustraction.

4. Considérons le cas d'un grand nombre de paires identiques de corpuscules de spin 1/2 et examinons leur onde moyenne $u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}$. Supposons remplies les hypothèses pour que le théorème de J. L. Destouches ([4]) soit valable, alors à la limite en probabilité, l'onde $u_{\mathrm{I},\alpha\beta}$ satisfait aux équations linéaires déduites de (6) et (7) :

$$(11) \qquad -i\hbar \frac{\partial u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}}{\partial t} = \frac{1}{2}(\mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2)\, u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}, \qquad 0 = (\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2)\, u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}.$$

Si l'on calcule des prévisions à l'approximation de la mécanique ondulatoire usuelle, on devra poser que l'onde $u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}$ est la plus probable par suite on aura $\Phi_{\alpha\beta} = \mathrm{K}.u_{\mathrm{MI},\alpha\beta}$ où K est une constante permettant la normalisation de la fonction prévisionnelle $\Phi_{\alpha\beta}$. Alors $\Phi_{\alpha\beta}$ satisfait aux équations (11), ou encore par combinaison linéaire, à

$$(12) \qquad -i\hbar \frac{\partial \Phi_{\alpha\beta}}{\partial t} = \mathfrak{H}_1 \Phi_{\alpha\beta}, \qquad -i\hbar \frac{\partial \Phi_{\alpha\beta}}{\partial t} = \mathfrak{H}_2 \Phi_{\alpha\beta}.$$

En explicitant les opérateurs $\mathfrak{H}_1$ et $\mathfrak{H}_2$ qui sont déduits d'équations de Dirac, on obtient exactement les équations de M. Louis de Broglie des corpuscules de spin 1. Ainsi sans utiliser l'espace de configuration et en respectant l'invariance vis-à-vis des transformations de Lorentz, la théorie fonctionnelle permet de justifier la méthode de fusion : la fusion de deux corpuscules correspond à un état de mouvement tel que le mouvement autour du barycentre s'évanouisse. Ce qui précède s'étend immédiatement au cas de la fusion d'un système de n corpuscules.

(1) L. DE BROGLIE, *Une nouvelle théorie de la lumière*, Hermann, Paris, 1935.

(2) J.-L. DESTOUCHES, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1594; *J. Phys. Rad.*, sér. VII, 6, 1935, p. 329-335; *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 387 et 921.

(3) F. AESCHLIMANN, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 117-122.

(4) J.-L. DESTOUCHES, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2722.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La fusion en théorie fonctionnelle.* Note de M. **Jean-Louis Destouches**, présentée par M. Louis de Broglie.

Définition d'une partie « fondue » d'un système de corpuscules. Propriétés des ondes de parties fondues. Forme des équations.

1. L'objet de cette Note est d'étendre au cas d'une partie quelconque les résultats obtenus par Mme Destouches-Aeschlimann [1] dans le cas de deux corpuscules. En théorie fonctionnelle [2] on admet que chaque corpuscule C_j d'un système S est représenté par une fonction u_j ayant des composantes $u_{j,\alpha}$ en nombre fini et chaque u_j obéit à une équation

$$(1) \qquad \mathfrak{L}_j u_j = Q_j; \qquad \mathfrak{L}_j =_d \mathfrak{H}_j + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \qquad (j = 1, 2, \ldots, N),$$

où $\mathfrak{H}_j$ est un opérateur linéaire ne contenant pas $\partial/\partial t$ et Q_j une expression analytique non linéaire en u_j qui dépend, comme $\mathfrak{H}_j$, des autres fonctions u_k de S. En outre (1) satisfait au principe de relativité restreinte (Lorentz-invariance).

On appelle *onde barycentrique d'une partie* P_k de S la fonction u_{P_k} définie par

$$u_{P_k, \alpha_1, \ldots, \alpha_q}(P, t) =_d \prod_{j \in P_k} u_{j, \alpha_j}(P, t)$$

et *onde relative* d'un corpuscule C_j de P_k la fonction $u_{r,j}$ définie par

$$u_{r, j, \alpha_1, \ldots, \alpha_q} =_d u_{j, \alpha_j} \cdot u_{P_k, \alpha_1, \ldots, \alpha_q}^{-\frac{m_j}{M}},$$

où $M = \sum m_k$ pour $C_k \in P_k$ et les m_j sont des coefficients positifs constants pour le moment arbitraires. De (1) résulte des équations pour u_{P_k} et pour les $u_{r,j}$. On a $\prod u_{r,j} = 1$ pour $C_j \in P_k$.

2. Nous appellerons *mouvement* d'un système S une solution $u_1, \ldots, u_N$ des équations (1). Nous dirons qu'une partie P de S est *fondue* pendant un intervalle de temps (t_0, t_1) d'un observateur si le mouvement est tel que les $u_{r,j}$ sont des constantes pendant (t_0, t_1) pour $C_j \in P_k$. Selon les interactions et les perturbations subies par S, la partie P peut être fondue pendant l'intervalle (t_0, t_1) et ne plus l'être à des instants antérieurs à t_0 ou postérieurs à t_1. Posons

$$\mathcal{H}^{(P)}_{j, \alpha_1, \ldots, \alpha_q} =_d u_{P, \alpha_1, \ldots, \alpha_q}^{-\frac{m_j}{M}} \mathfrak{H}_j u_{P, \alpha_1, \ldots, \alpha_q}^{\frac{m_j}{M}}; \qquad \mathcal{N}_{j,\alpha} = u_{j,\alpha}^{-1} \cdot Q_{j,\alpha},$$

$$\mathcal{S}^{(P)}_{\alpha_1, \ldots, \alpha_q} =_d \sum_{j \in P} \left({}^{F}\mathcal{N}_{j, \alpha_j} - \mathcal{H}^{(P)}_{j, \alpha_1, \ldots, \alpha_q} \right),$$

l'indice ${}^{\mathrm{F}}$ à gauche signifiant qu'on a substitué aux arguments u_i les valeurs correspondant à la fusion effectuée. Avec cette notation, les équations (1) ont pour conséquences les équations suivantes pour la partie fondue P :

$$i\hbar \frac{\partial u_{\mathrm{P},\alpha_1,\ldots,\alpha_q}}{\partial t} = u_{\mathrm{P},\alpha_1,\ldots,\alpha_q} \cdot \mathcal{S}^{(\mathrm{P})}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q}; \tag{2}$$

$${}^{\mathrm{F}}\mathfrak{N}_{j,\alpha_j} - \mathcal{H}^{(\mathrm{P})}_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_q} - \frac{m_j}{\mathrm{M}} \mathcal{S}^{(\mathrm{P})}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q} = 0; \tag{3}$$

Il y a une équation d'évolution pour u_{P} et n équations de condition liées par une identité, soit en tout n équations indépendantes. La partie P peut être fondue si ces équations sont compatibles, sinon il est impossible qu'elle soit fondue. Dans un système S il peut y avoir plusieurs parties fondues disjointes $\mathrm{P}_1, \ldots, \mathrm{P}_n$. Chacune obéira à des équations de la forme précédente. *Un système physique* S *peut avoir des parties fondues pendant un intervalle de temps* (t_0, t_1); *une partie* P_k *peut ne pas être fondue avant* t_0 *ou après* t_1. *La fusion est un processus physique réel (et non un procédé formel purement mathématique).*

3. Soit S admettant des parties fondues disjointes $\mathrm{P}_1, \mathrm{P}_2, \ldots, \mathrm{P}_p$ et supposons que ces parties viennent se fondre en une partie P. Chaque partie P_k obéit à des équations de la forme (2) et (3). Une fois la seconde fusion effectuée, l'onde u_{P} obéit à une équation d'évolution et à p équations de condition

$$i\hbar \frac{\partial u_{\mathrm{P},\alpha_1,\ldots,\alpha_q}}{\partial t} = u_{\mathrm{P},\alpha_1,\ldots,\alpha_q} \sum_{k=1}^{p} {}^{\mathrm{F}}\mathcal{S}^{(\mathrm{P}_k)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q}, \tag{4}$$

$${}^{\mathrm{F}}\mathcal{S}^{(\mathrm{P}_k)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q} - \frac{\mathrm{M}_k}{\mathrm{M}} \sum_{k=1}^{p} {}^{\mathrm{F}}\mathcal{S}^{(\mathrm{P}_k)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q} = 0. \tag{5}$$

A ces équations, il faut encore ajouter les équations de condition de la forme (3) provenant de la première fusion et y effectuer la seconde fusion, soit ${}^{\mathrm{F}}(3)$. *Les systèmes* (2), (3) *pour* P *et* (4), (5), ${}^{\mathrm{F}}(3)$ *sont équivalents.* On vérifie d'abord que (2) est identique à (4) en établissant que

$${}^{\mathrm{F}}\mathcal{H}^{(\mathrm{P}_k)}_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_k} = \mathcal{H}^{(\mathrm{P})}_{j,\alpha_1,\ldots,\alpha_q}; \qquad \mathcal{S}^{(\mathrm{P})}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q} = \sum_{k=1}^{p} {}^{\mathrm{F}}\mathcal{S}^{(\mathrm{P}_k)}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_q}$$

puis en combinant (5) et ${}^{\mathrm{F}}(3)$, on obtient (3_{P}) et inversement de (3_{P}) par combinaisons linéaires, on a (5) et ${}^{\mathrm{F}}(3)$. Ainsi, *qu'on effectue la fusion des corpuscules de parties disjointes* $\mathrm{P}_1, \ldots, \mathrm{P}_p$ *d'un système* S, *puis la fusion de ces parties, ou qu'on effectue directement la fusion de tous les corpuscules de la partie* $\mathrm{P} = \cup \mathrm{P}_k$, *on est conduit dans les deux cas aux mêmes équations d'évolution et de condition.* En particulier, on obtient le même corpuscule de spin maximal 3/2 en fondant trois corpuscules de spin 1/2 ou bien d'abord deux puis un troisième à la partie fondue, soit

$${}^{\mathrm{F}}(\mathrm{C}_1, \mathrm{C}_2, \mathrm{C}_3) = {}^{\mathrm{F}}({}^{\mathrm{F}}(\mathrm{C}_1, \mathrm{C}_2), \mathrm{C}_3).$$

4. Par des raisonnements de récurrence, on montre que *plusieurs fusions successives équivalent à une seule fusion* et que *si l'on effectue plusieurs fusions successives* $F_1, \ldots, F_k, \ldots, F_n$, *on peut remplacer des fusions consécutives* $F_i, F_{i+1}, \ldots, F_k$ *par une seule fusion* $F_{i,k}$.

Si P est une partie fondue, elle est objectivement fixée par les corpuscules qui la composent, quelle que soit la façon dont on l'a obtenue par des fusions successives.

5. Si l'on multiplie (2) par m_j/M et (3) par u_P et qu'on ajoute ces équations, on obtient un système d'équations équivalentes à (2) et (3). Multiplions les équations ainsi obtenues par $u_P^{(m_j/M)-1}$, elles se mettent sous la forme

$$(6) \qquad i\hbar \frac{\partial u_P^{\frac{m_j}{M}}}{\partial t} = ({}^F\mathcal{H}_j - \mathfrak{H}_j)\, u_P^{\frac{m_j}{M}}.$$

Les coefficients m_j ont été choisis arbitrairement; choisissons-les tous égaux entre eux, alors $m_j/M = 1/n$, et posons $u_1 =_d u_P^{1/n}$, alors u_1 satisfait au système d'équations

$$(7) \qquad i\hbar \frac{\partial u_1}{\partial t} = ({}^F\mathcal{H}_j - \mathfrak{H}_j)\, u_1 \qquad (j = 1, \ldots, n).$$

A l'approximation linéaire, $\mathcal{H}_j \simeq 0$, ces équations sont identiques à celles que M. Louis de Broglie [3] a placées à la base de sa théorie des particules à spin obtenues par fusion, si les $\mathfrak{H}_j$ sont les opérateurs déduits d'équations de Dirac de spin $1/2$; on les obtient ici d'une façon purement déductive, cohérente et en respectant les exigences physiques.

6. Les phénomènes nucléaires, dans lesquels des particules de divers types apparaissent ou disparaissent ou sont transformées en d'autres particules, peuvent être décrits par des processus de fusion. La théorie fonctionnelle décrit donc ces phénomènes d'une manière différente de la théorie quantique usuelle et d'une façon beaucoup plus directement physique.

(1) F. Aeschlimann, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3593.

(2) J.-L. Destouches et F. Aeschlimann, *Les systèmes de corpuscules en théorie fonctionnelle*, Hermann, Paris, 1959.

(3) L. de Broglie, *Théorie générale des particules à spin*, Gauthier-Villars, Paris, 1re éd., 1942; 2e éd., 1954.

THÉORIE CINÉTIQUE. — *Sur la variation du coefficient de diffusion de translation avec la viscosité du solvant : terme correctif à la loi d'Einstein.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En complétant l'équation de Langevin par une force dérivant d'un potentiel périodique on trouve une expression du coefficient de diffusion de translation qui diffère de celle d'Eistein lorsque la viscosité du solvant est faible.

MM. Daune et Varoqui m'ont récemment communiqué des résultats expérimentaux montrant que le coefficient de diffusion de translation n'est pas toujours proportionnel à l'inverse de la viscosité η_0 du solvant comme cela résulte de la formule d'Einstein :

$$D = \frac{kT}{f}, \tag{1}$$

où f est le coefficient de friction (égal à $6\,\pi\eta_0 a$ pour une sphère de rayon a).

On sait que, pour retrouver (1), Langevin écrit l'équation du mouvement en considérant que la particule est soumise à deux forces : un frottement de Stokes (le liquide dans lequel la particule diffuse est assimilé à un milieu continu) et une force stochastique. On a aussi retrouvé (1) (avec un f différent de celui de Stokes, mais toujours proportionnel à η_0) à l'aide de théories moléculaires, de sorte que la structure discontinue du liquide ne peut constituer une explication à elle seule.

Peut-être n'a-t-on pas accordé une attention suffisante au fait suivant : il existe une différence entre les forces que doit surmonter une petite molécule M dans un écoulement laminaire et celles qu'elle doit surmonter pour diffuser dans le liquide. Dans le premier cas M fait partie d'une couche (irrégulière) de molécules glissant sur deux couches contiguës, tandis que dans le deuxième cas M doit se frayer un passage toute seule.

On est ainsi conduit, pour les petites molécules, à compléter l'équation de Langevin projetée sur un axe Ox par une résistance supplémentaire dérivant d'un potentiel E(x), périodique en x. Certains des résultats qu'on obtient de cette manière sont indépendants de la forme particulière de E(x), d'autres en dépendent notablement. Le potentiel E(x) qu'on choisira ici est uniquement un exemple qui permettra de voir quelques faits généraux.

On supposera que E(x) est constitué par des morceaux de paraboles raccordés aux sommets de E(x) conformément au schéma de la figure 1*a* qui représente une arche (de longueur λ_x) du potentiel périodique. Considérons en outre le potentiel E'(x) de la figure 1*b* (où les paraboles sont les mêmes que celles de la figure 1*a*), et appelons P la probabilité pour qu'une molécule se trouvant initialement en A, passe en B.

On voit aisément que le coefficient de diffusion cherché est

$$D = \frac{1}{2} P \lambda_x^2. \tag{2}$$

A partir de là le calcul de D est immédiat, car la valeur de P résulte d'un travail de Kramers [1]. En supposant que sur la figure 1 *a* $e \ll E_0$ (ce qui n'est pas une hypothèse essentielle), j'ai obtenu

$$D = \frac{\lambda_x f}{2\pi m} \left(\frac{E_0}{2\gamma}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(1 + \frac{4m\gamma}{f^2}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right] e^{-\frac{E_0}{kT}}, \tag{3}$$

où m représente la masse de la particule et γ la courbure aux sommets

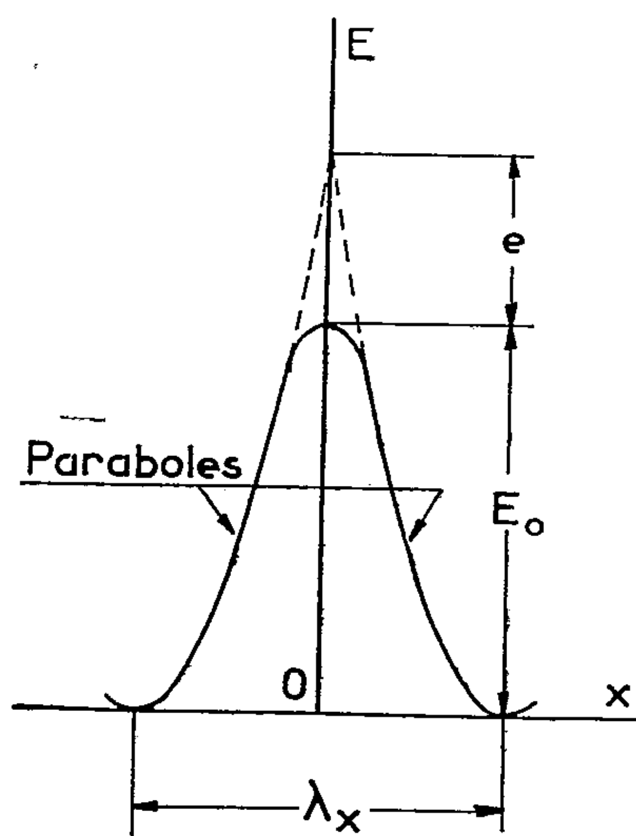


Fig. 1 *a*.

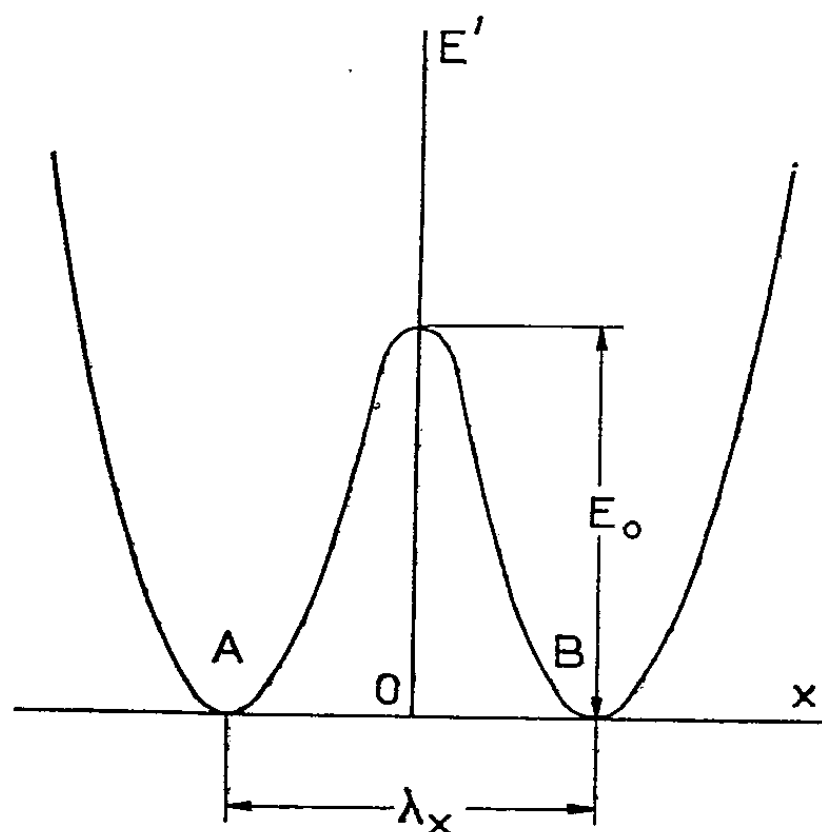


Fig. 1 *b*.

de $E(x)$; f est un coefficient de friction proportionnel à η_0.

Lorsque η_0 est grand on a

$$D = \frac{\lambda_x}{\pi f} \left(\frac{\gamma E_0}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \tag{4}$$

qui est inversement proportionnel à $1/D$, et à cet égard du type (1).

Lorsque η_0 est petit on a

$$D = \frac{\lambda_x}{\pi} \left(\frac{E_0}{2m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^{-\frac{E_0}{kT}}}{1 + \frac{f}{2}\left(\frac{1}{m\gamma}\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{5}$$

et lorsque η_0 tend vers zéro $1/D$ tend vers la limite non nulle

$$\frac{1}{D_0} = \frac{\pi}{\lambda_x} \left(\frac{2m}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{E_0}{kT}}. \tag{6}$$

La figure 2 représente les variations de $1/D$ en fonction de η_0. Résumons les conclusions qui sont indépendantes du choix particulier de $E(x)$ fait

plus haut : 1° l'extrapolation de $1/D$ à $\eta_0 = 0$ fournit une quantité $1/D_0$ différente de zéro, dont l'expression ne contient pas γ; 2° l'asymptote [donnée ici par (4)] est une loi du type Einstein; 3° la pente initiale (pour $\eta_0 = 0$) est deux fois plus petite que celle de l'asymptote.

Il faut noter que le calcul de Kramers fournissant P suppose $E_0 \gg kT$; E_0 peut dépendre du solvant et de la molécule qui diffuse, mais n'est sans doute, le plus souvent, que de l'ordre de kT. On retiendra pourtant que la courbe de la figure 2, où $1/D$ croît moins vite que η_0, est conforme à l'observation de Daune et Varoqui. Dès lors, il serait intéressant de

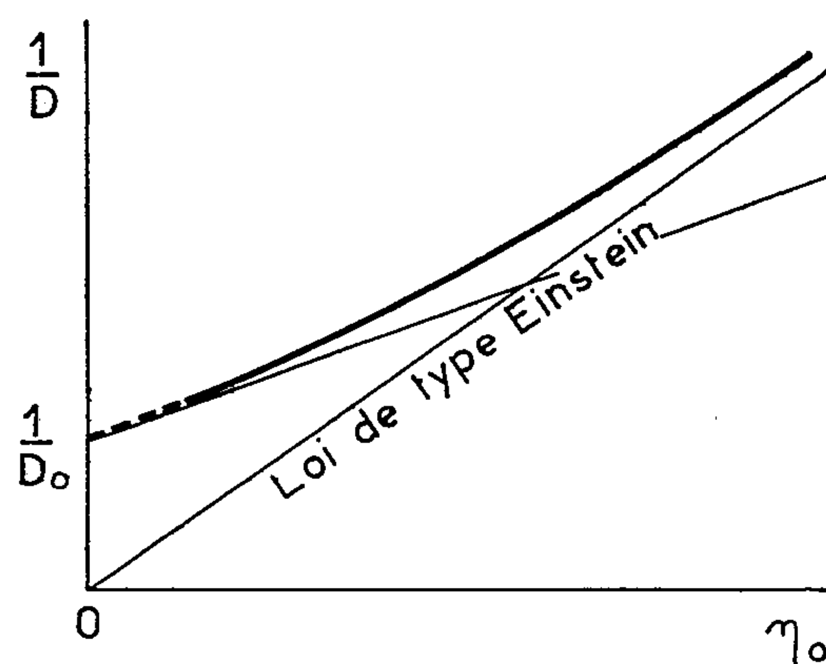


Fig. 2.

mesurer D pour des petites molécules dans des solvants de viscosités différentes de manière à déterminer expérimentalement D_0; (il faudra choisir des solvants fournissant des D_0 voisins).

Remarques. — 1° La situation est la même que pour une macromolécule en chaîne dont le temps de retard aux déformations contient deux termes, l'un proportionnel à la viscosité η_0 du solvant, l'autre à la viscosité interne η_i de la chaîne. La viscosité interne est une conséquence de l'existence de barrières de potentiel intramoléculaires limitant la libre rotation, et se détermine par des mesures dynamo-optiques dans des solvants de viscosités différentes.

2° Les considérations précédentes s'appliquent, on l'a souligné, à des petites molécules. Il ne faudrait pas en déduire qu'une relation de type (1) est toujours valable pour les macromolécules. En effet, la diffusion d'une molécule en chaîne peut être envisagée comme la superposition des mouvements d'unités relativement petites, et il faudrait savoir dans quelle mesure le phénomène envisagé ici doit être pris en considération dans ce cas.

(*) Séance du 23 mai 1960.
(1) H. A. Kramers, *Physica*, 7, 1940, p. 284.

(*Faculté des Sciences et Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur le choix expérimental des paramètres spécifiques du fluide dans les échanges de chaleur par convection.* Note (*) de MM. **Jacques Fauré** et **Jean-Pierre Leroux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Les nombreuses recherches expérimentales effectuées sur la convection forcée de la chaleur ont conduit à admettre, avec une bonne approximation, que le coefficient de convection local, α, variait, en régime turbulent, suivant la puissance 0,8 de la vitesse moyenne V de l'air convectant. Nous nous sommes alors posés la question suivante :

Étant donné qu'à chaque température de surface T_s du corps chauffé correspond une courbe différente de α en fonction de la vitesse, mais toujours de la forme

$$\alpha = KV^{0,8},$$

existe-t-il une température liée simplement à T_s et à la température de l'écoulement T_e, telle qu'en introduisant dans les nombres de Nusselt et de Reynolds la conductivité thermique et la viscosité de l'air à cette température, il n'existe qu'une courbe

$$Nu = K\, Re^{0,8}$$

indépendante de la température de surface T_s ?

Pour la résoudre, nous avons entrepris une étude systématique de α en fonction de la température T_s, que nous avons fait varier dans le même montage de 80 à 850° C, la température moyenne de l'écoulement T_e restant voisine de l'ambiante.

2. Notre appareillage, déjà décrit dans une Note précédente ([1]), se compose de deux cylindres concentriques de diamètre 9,2 et 50 mm, entre lesquels circule l'écoulement d'air. Le cylindre extérieur est en silice transparente, ce qui permet de mesurer par des procédés optiques la température du cylindre intérieur chauffé par effet Joule.

Les températures supérieures à 750° C, pour lesquelles l'émission de lumière visible est suffisante ont été déterminées par pyrométrie optique monochromatique. La mesure des températures plus basses a été réalisée par l'intermédiaire de minces revêtements luminescents. Deux méthodes ont été utilisées : la première, ou « méthode de couleur » exploite les variations spectrales, sous l'influence de la température, des émissions luminescentes provoquées par la lumière de Wood ([2]). La deuxième ou « méthode de phosphorescence », fait intervenir la sensibilité thermique du phénomène de phosphorescence attaché aux émissions provoquées par la lumière de Wood modulée ([3]).

3. Les expériences ont montré une décroissance continue, en fonction de T_s, du coefficient de convection limite α atteint, quelles que soient les

conditions imposées à V et T_s, pour une longueur d'environ 20 fois le diamètre du cylindre chauffé. Lorsque $V = 31$ m/s, α passe de $12{,}8 . 10^{-3}$ W/cm².°C pour $T_s = 80$°C à $8{,}77 . 10^{-3}$ W/cm².°C pour $T_s = 800$°C. La pente de la courbe, pour les 100 premiers degrés à partir de la température ambiante correspond à une variation d'environ 7 %, résultat déjà formulé par Pelcé ([4]). Mais cette pente décroît régulièrement et la variation n'est plus que de 2,5 % entre 750 et 850° C.

4. Pour répondre à la question initialement posée, nous avons porté sur un graphique les nombres de Nusselt correspondant à nos expériences en fonction de la puissance 0,8 des nombres de Reynolds, pour la même vitesse de 31 m/s, les caractéristiques de l'air étant prises successivement à T_e, T_s, $T_m = (T_s + T_e)/2$ et $T_x = 0{,}3\ T_s = 0{,}7\ T_e$; ces deux dernières températures sont celles le plus souvent utilisées par les auteurs qui ont cherché à établir une courbe universelle $Nu = f(Re)(P_r)$ ([5]), ([6]). Nous avons utilisé les valeurs des paramètres de l'air fournies par Hilsenrath et Touloukian ([7]). La faible variation du nombre de Prandtl de l'air avec la température nous a permis de négliger son influence. Sur le graphique ainsi obtenu, seuls les points correspondant à la température T_m se répartissent sur une droite passant par l'origine.

D'autre part, dans l'intervalle de température étudié, d'après (7), la conductivité de l'air λ peut être représentée par une fonction de la forme

$$\lambda_{(T)} = AT^{0,8}$$

et la viscosité par une fonction de la forme

$$\nu_{(T)} = BT^{\frac{5}{3}}$$

(ce qui correspond d'ailleurs aux résultats de Sutherland entre 0 et 300° C).

Il semble donc que s'il existe une température unique T de référence pour calculer ces quantités, on doit avoir

$$(T) = K\,\nu_{(T)}^{(0,8)}\,\lambda_{(T)} = CT^{-0,53},$$

ce qui correspond exactement à nos résultats expérimentaux pour la variation de α en fonction de T_m.

Le choix de cette température qui permet de représenter tous nos résultats par la formule

$$Nu = 0{,}0184\ Re^{0,8}$$

semble donc avoir un réel intérêt.

5. L'avantage de ce choix nous est apparu d'autre part quand nous avons constaté, dans nos expériences à $T_s = 800$° C, que pour les vitesses inférieures à 20 m/s, les points de la courbe $\log \alpha = f(\log V)$ décrochaient de la droite de pente 0,8 obtenue pour les vitesses supérieures ([8]). Ce fait, incompréhensible lorsque les paramètres de l'air sont pris à la température de l'écoulement T_e (pour $V = 20$ m/s, $Re = 13\,000$), devient

acceptable si nous les choisissons à $T_m=(T_0+T_s)/2$ (V=20 m/s, Re=2 900). En dessous de 20 m/s, près de la paroi chauffée, l'écoulement est dans un régime transitoire, fluctuant du laminaire au turbulent; le coefficient de convection est donc inférieur à celui qui existerait en régime turbulent pour une même vitesse.

En résumé, il semblerait donc que cette température moyenne, que les anglo-saxons appellent température de film ([5]), ait dans le mécanisme de la convection une certaine importance. De toutes façons, son calcul immédiat et la variation approximative de α comme l'inverse de la racine carrée de cette température en font un outil commode pour les projets d'étude.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) C. Bory et J. Fauré, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1617.

([2]) Thureau, *Étude d'une méthode de mesure des températures utilisant la sensibilité thermique des couleurs de fluorescence* (*Thèse*, Paris, 1955).

([3]) Leroux, *Thèse* (sous presse).

([4]) J. Pelce, *Convection forcée de la chaleur dans les espaces annulaires* (*Thèse*, Poitiers, 1960).

([5]) B. Pinkel, *A Summary of N. A. C. A. Research on Heat Transfer and friction for Air flowing trough tube with large differences temperatures* (*Trans. A. S. M. E.*, 76, février 1954, p. 305).

([6]) T. Harn et J. Okushi, *Turbulent Heat Transfer by forced convection with large temperature difference. 7th Japan Nat. Congress for Appl. Mech.*, 1957 (mars 1958, p. 381).

([7]) J. Hilsenrath et Y. S. Touloukian, *The viscosity thermal conductivity and Prandtl Number for Air*, O_2, N_2, NO, H_2, CO, CO_2, H_2O, He *and* A. (*Trans. A. S. M. E.*, 76, août 1954, p. 967).

([8]) J. Fauré, *Thèse* 3e *Cycle Thermodynamique*, Poitiers, 1958.

ACOUSTIQUE. — *Contribution à l'étude des zones de silence sonore et à la focalisation lointaine du son.* Note de MM. **Jean Ecollan**, **James Hieblot** et **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

Des expériences de focalisation sonore entreprises au Sahara sur une base d'environ 200 km mettent en évidence des signaux réfléchis à une hauteur équivalente de 120 km environ. Cette constatation évoque la possibilité d'étendre jusqu'à cette altitude et par cette méthode l'étude des températures et des vents dans l'atmosphère.

La découverte du fait qu'au-delà d'une zone de silence, on peut entendre une explosion couramment à 200-220 km de distance remonte à plus de 60 ans. L'explication en est la réfraction des trajectoires sonores en altitude recourbées vers le sol par un gradient de température d'air, ou un vent ayant en altitude une direction favorable. Le retour du son vers 210 km s'accompagne souvent d'une focalisation produisant des effets parfois intenses. Cet effet est soumis à des mesures par les météorologistes. La distribution de température de l'air en altitude étant assez bien connue, ils en déduisent les vents en altitude, jusque vers 47 ou 50 km, hauteur où se situe semble-t-il le sommet des trajectoires donnant lieu à focalisation. La méthode consiste à faire employer des charges de quelques dizaines de kilogrammes et à enregistrer le bruit au loin.

En vue d'étudier les focalisations liées aux explosions nucléaires, nous avons mis au point un appareillage d'écoute adaptable, soit aux explosions, soit aux tests très puissants. De plus, nos microphones sont directifs, réduisant le bruit de fond dû à l'agitation turbulente de l'air par un facteur que nous estimons être de 5 ou 6. Ceci est important, car nous pouvons reconnaître des signaux nettement inférieurs à ceux habituellement reçus.

Nous avons profité des tirs expérimentaux effectués en France dans le cadre de l'Année Géophysique par M. Facy, ingénieur en chef à la Météorologie Nationale, qui nous a fourni les renseignements nécessaires pour entreprendre nos expériences.

La figure 1 représente l'arrivée de quatre et peut-être de cinq trains d'ondes venant d'une explosion à 208 km de distance horizontale, le son arrivant à peu près du Sud-Ouest. Il est à noter qu'à la même distance mais à 8 km vers le Nord-Ouest, rien n'était enregistré. Il s'agit donc d'une focalisation sur le bord de la zone de silence. L'analyse du temps de propagation montre un sommet de trajectoire à 47 km de haut, le retour du son étant dû aux vents dominant à cette époque (avril 1959) et à ces altitudes, ainsi qu'au maximum de température bien connu qui caractérise cette couche.

L'appareillage ainsi mis au point a alors fonctionné au Sahara vers 26-28° de latitude, avec de petites explosions au Sud de Reggane et une réception

à Adrar, afin de travailler à la distance critique de 200-220 km, mettant en valeur la focalisation du son.

Or, nous y avons obtenu des résultats bien différents : très aisément des petits signaux ont été enregistrés mais à un niveau plus faible (3 à 5 baryes, contre 20 environ sur la figure 2), signaux nombreux, donc évoquant

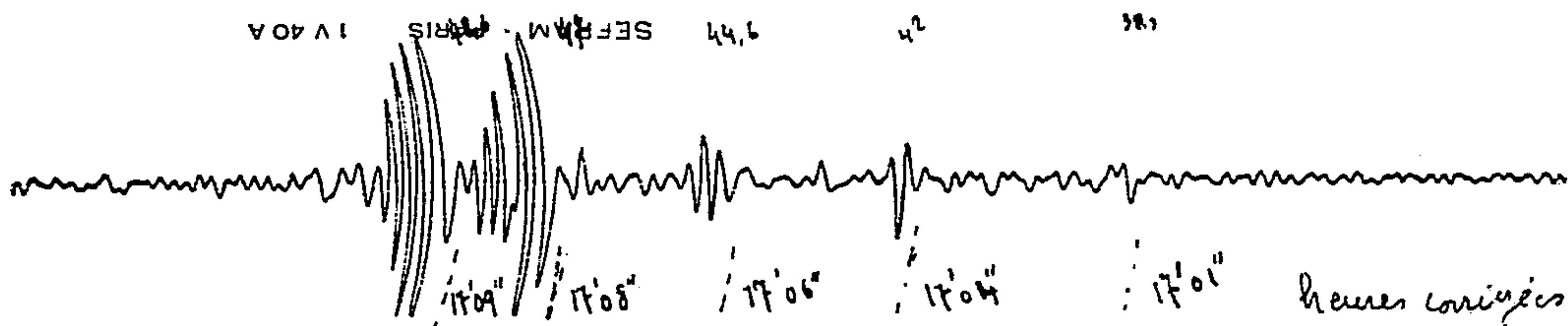


Fig. 1. — Focalisation sonore en France, 208 km environ, 11 mn de propagation.

beaucoup de trajectoires concourant au phénomène, mais surtout donnant des temps de propagation (15 mn 38 s, 17 mn 20 s, 17 mn 19 s, 17 mn 20 s, par exemple, la plus basse valeur observée étant de 13 mn 15 s mais pour une distance réduite à 140 km) beaucoup trop grands pour un sommet

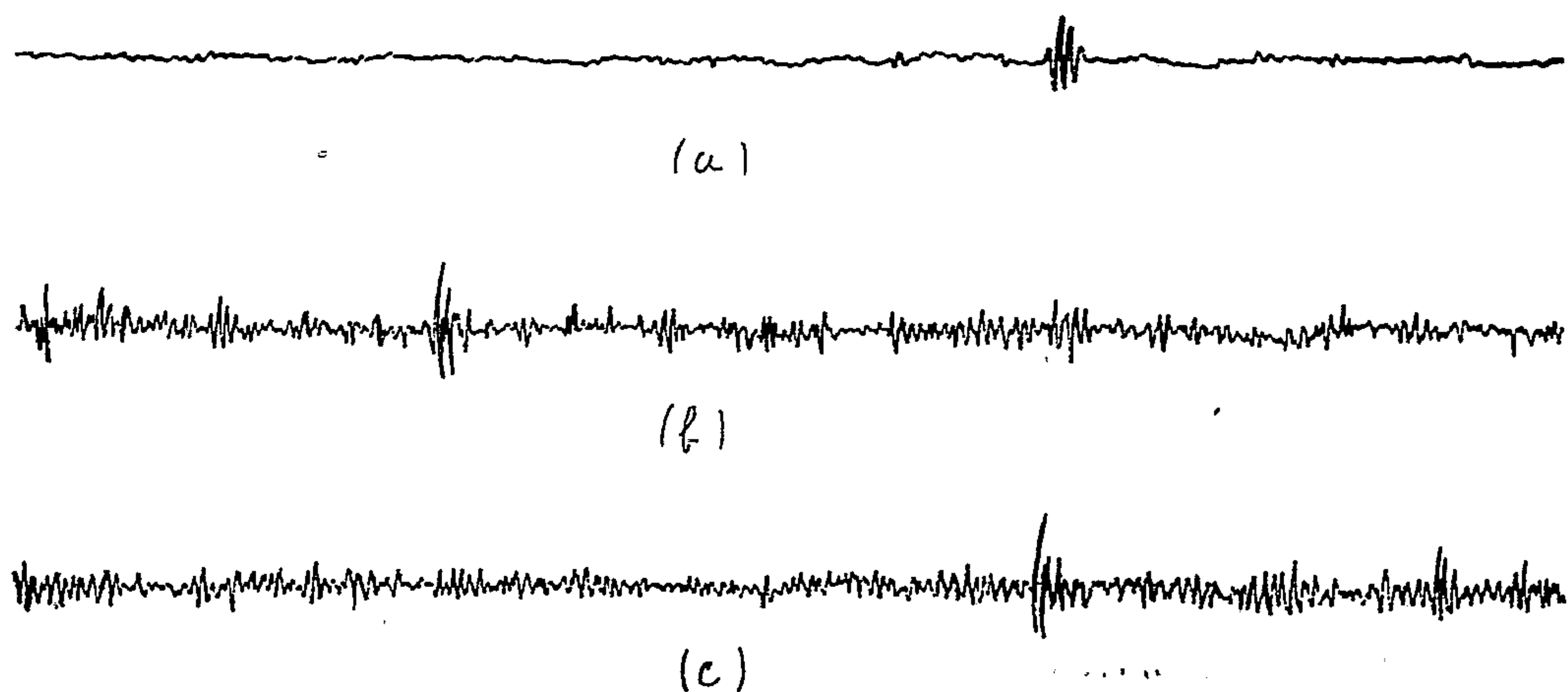


Fig. 2. — Signaux reçus à Adrar.
(*a*) 226 km, 18 mn de propagation;
(*b*) 207 » 18 » »
(*c*) 183 » 17 » »

de trajectoire à 50 km d'altitude. La figure 2 montre quelques-uns des signaux obtenus.

Nous sommes donc obligés de conclure qu'à l'époque et à l'heure de nos mesures (octobre 1959, février 1960, au petit matin, et le 25 mars 1960, toute la journée), la couche à 50 km ne focalisait pas le son au moins vers le Nord-Nord-Ouest, et que des trajectoires sonores partant plus proches de la verticale se sont vues réfléchies vers le sol à 120 km en l'air. Il est connu qu'à ces altitudes la température de l'air remonte à des valeurs

assez élevées pour assurer à elle seule le phénomène de retour du son. Naturellement les vents contribuent aussi, mais peut-être assez peu suivant l'axe Sud-Nord. Comme ces retours sonores sont faibles et les quantités d'explosifs employables très limitées en pays civilisés, il est normal qu'une réception à courte distance attribuable à une couche à 120 km n'ait pas été signalée jusqu'ici, à notre connaissance tout au moins. La figure 2 montre bien le bruit de fond au milieu duquel il faut en général la lire, et le bruit est déjà bien réduit par la directivité de notre installation.

Diverses conclusions sont à tirer de cette situation :

1. Une focalisation véritable avec concentration du son devrait se produire à environ 215 km (120/47) = 548 km de distance.

Nous l'avons effectivement obtenue sans peine lors des explosions nucléaires de Reggane, avec un récepteur à El Goléa, alors qu'un récepteur à Adrar (180 km) ne donnait qu'un signal beaucoup plus bref.

2. En pays tempérés, on a souvent observé une troisième zone d'écoute sonore, vers 500 km précisément. Cette zone peut être interprétée par une réflexion du son à terre vers 200-250 km repartant à 50 km d'altitude pour se faire à nouveau rabattre au sol.

Sur la base de nos résultats, on peut aussi considérer l'infra-son revenant vers 500 km comme véhiculé sur des trajectoires initialement plus verticales et allant se faire recourber vers la terre à 120 km d'altitude.

Il est évident qu'une étude complète du phénomène, dans tous les azimuts autour d'une explosion, permettrait d'obtenir de très riches renseignements sur la distribution des températures et des vents. En tout cas, la durée des trajets sonores aiderait à départager l'hypothèse de la réflexion à 120 km de celle d'une double réflexion à 50 km.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Propriétés électriques des jonctions de* InSb (*p-n*). Note (*) de M. **Yves Marfaing**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Des jonctions de grande surface ont été obtenues par le procédé d'exo-diffusion : évaporation sous vide de monocristaux de InSb de type *n*. Nous décrirons, dans une publication ultérieure, les effets photovoltaïques de ces jonctions dans l'infrarouge. Nous nous proposons ici d'analyser quelques propriétés de leur caractéristique courant-tension. Un décapage chimique a été utilisé pour réduire à 3 mm^2 la surface utile.

Les diodes ont été mesurées en courant pulsé. La fréquence de répétition et la durée des impulsions (25 Hz et 200 μs) ont été choisies de façon à éviter tout échauffement interne indésirable.

La figure 1 représente, sur une jonction typique (ED 59), les caractéristiques relevées à 80 et à 120° K.

1. *Cas d'une polarisation directe.* — La figure 2 représente la caractéristique au voisinage de l'origine. La pente de la courbe, dans le domaine où elle est linéaire (— 20 à + 20 mV), donne la valeur d'une conductance de fuite Gs en shunt sur la diode. L'équation générale de celle-ci peut ainsi s'écrire

$$I_d = I_s \left[\exp\left(\frac{qV_d}{\beta k T}\right) - 1 \right] + G_s V_d,$$

V_d est la différence de potentiel appliquée, I_d le courant traversant la jonction. β un coefficient égal à l'unité pour une diode idéale. La constante q/kT vaut 132 $(\text{volt})^{-1}$ à 80° K.

Le tracé de Log $(I_d - G_s V_d)$ en fonction de V_d (*fig.* 3) permet alors d'atteindre les paramètres I_s et β : $I_s = 8$ μA, $\beta = 2{,}7$.

Pour les autres diodes mesurées, β variait entre 1,7 et 3; des valeurs similaires ont été signalées récemment ([1]), ([2]).

Ainsi les jonctions de InSb à 80° K ne suivent pas la théorie élémentaire de Shockley. Comme pour le germanium refroidi, la génération de porteurs dans la zone chargée est sans doute prépondérante : la théorie prévoit alors un coefficient β de l'ordre de deux ([3]), ([4]).

Au-delà de 50 mA, la caractéristique devient ohmique (*fig.* 1), la charge d'espace ayant totalement disparu. D'après Stafeev ([5]), l'extrapolation de la partie linéaire jusqu'à l'axe des tensions doit donner la valeur du potentiel de contact V_0. Nous obtenons 0,150 V, ce qui est un ordre de grandeur satisfaisant pour InSb ($\Delta E = 0{,}23$ eV).

2. *Domaine des moyennes tensions inverses.* — La caractéristique n'est pas saturée : le courant croît avec la polarisation. Il peut s'écrire d'une manière générale :

$$I_i = G_s V_i + I_s + I_x,$$

où I_x désigne tout courant provenant d'un mécanisme autre que celui de diffusion.

Pour notre cas particulier, où la jonction se trouve à beaucoup moins d'une longueur de diffusion de la surface, le terme de diffusion I_s n'est pas indépendant de la tension : il croît avec elle, c'est-à-dire à mesure que la zone de charge d'espace s'élargit. Mais la valeur de 8 μA trouvée précédemment pour I_s est si faible par rapport à $(I_i - G_s V_i)$ que la variation du terme de diffusion n'est certainement pas prépondérante aux moyennes

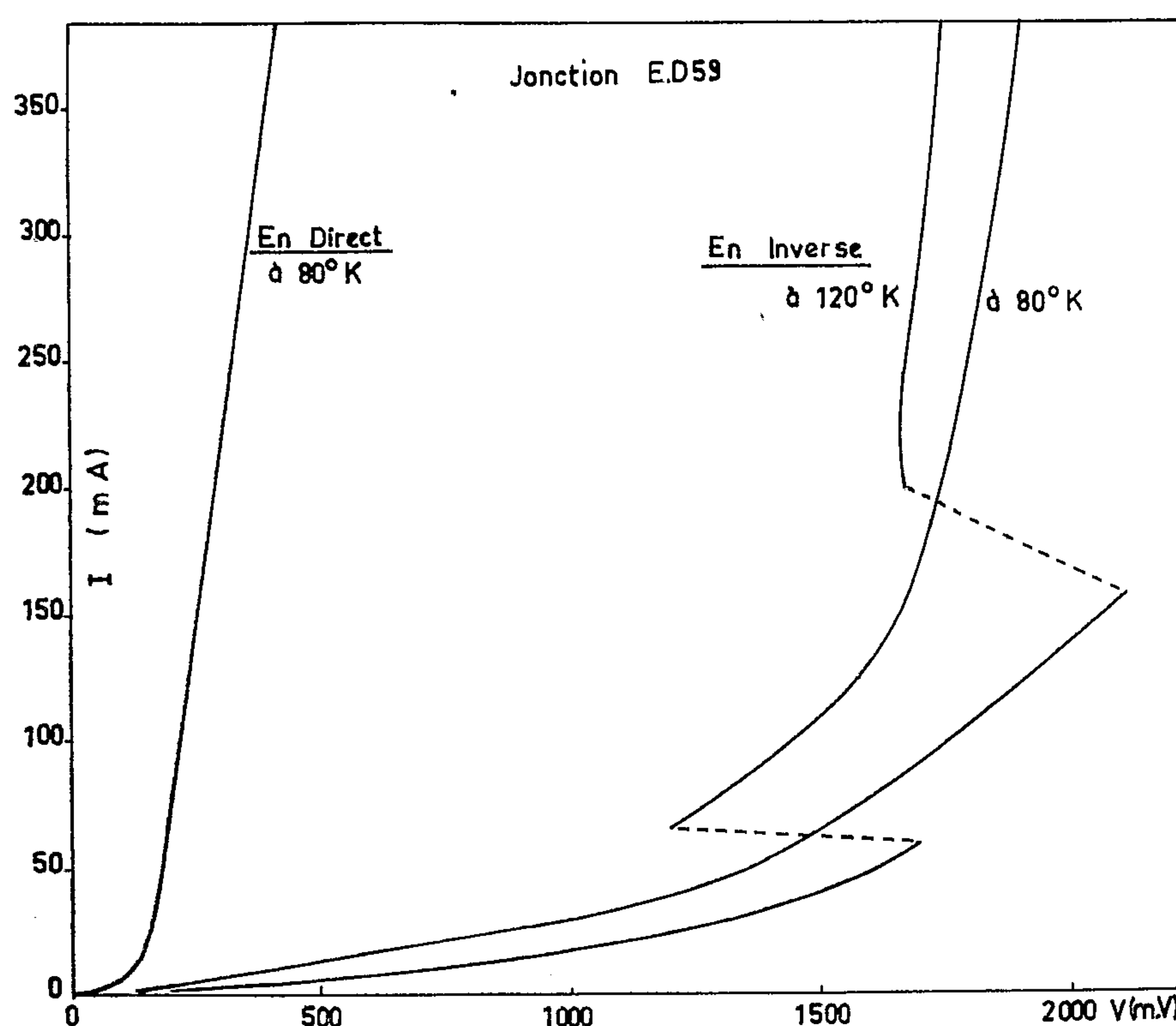


Fig. 1.

polarisations. De même, il est facile de voir que le courant inverse ne provient pas, dans sa majeure partie, d'une génération de porteurs dans la zone chargée; en effet un tel courant, proportionnel à la largeur de la barrière, varierait comme $(V_0 + V_i)^m$, la valeur la plus probable de m étant 1/3 pour une jonction exodiffusée; or le tracé de $\log(I_i - G_s V_i)$ en fonction de $\log(V_0 + V_i)$ montre que m se situe entre 5 et 6.

Il faut donc faire appel à des mécanismes supplémentaires qui sont probablement dus aux dislocations ou à une émission de courant par effet Zener, déjà envisagée à propos du silicium ([6]).

3. *Zone de claquage.* — Nous observons d'abord l'apparition d'une zone d'instabilité où la diode présente une résistance négative; le point repré-

sentatif passe alternativement d'une branche de courbe à l'autre. Ces oscillations de relaxation sont dues aux capacités en shunt sur la diode. La variation positive en fonction de la température du seuil de transition (*fig.* 1) semblerait indiquer qu'à ce moment se produit une multiplication en avalanche des porteurs de charge. Un effet analogue a été

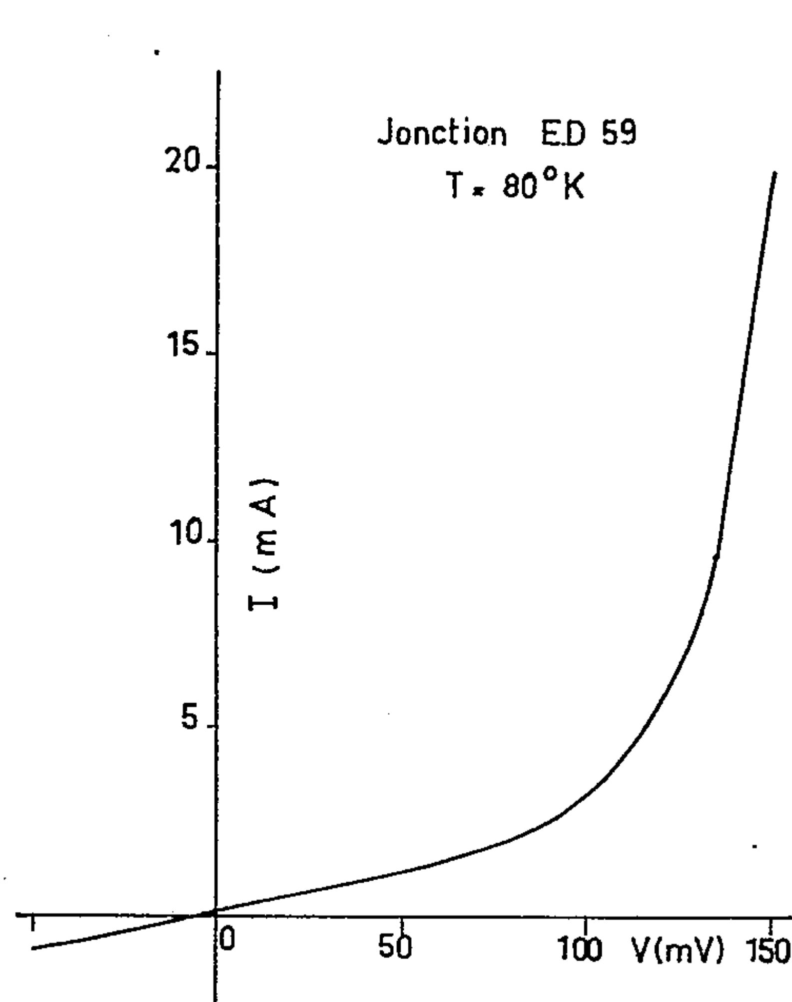


Fig. 2.

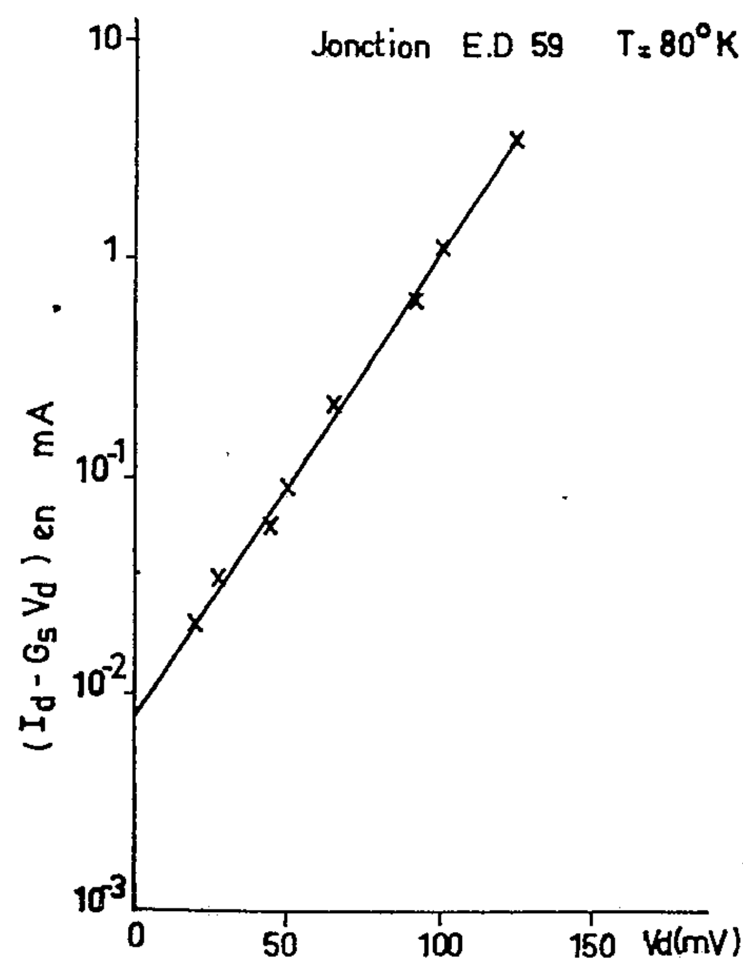


Fig. 3.

obtenu sur des diodes de germanium *p-i-n* construites spécialement [7].

La courbe présente ensuite une branche stable, caractérisée par une résistance dynamique faible et positive et un coefficient de température négatif (*fig.* 1). La relation de ce phénomène avec le précédent n'est pas clairement établie.

Des mesures du facteur de multiplication aideraient à l'interprétation des phénomènes. Elles ne peuvent aller sans difficultés techniques, d'une part à cause de la faible résistance dynamique des diodes, d'autre part en raison de la nécessité d'opérer en impulsions.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) G. R. Pruett et R. L. Pettriz, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 47, 1959, p. 1524.
(2) C. A. Lee et G. Kaminsky, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 2021.
(3) M. Bernard, *J. Electronics*, 2, 1957, p. 579.
(4) C. T. Sah, R. N. Noyce et W. Shockley, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 45, 1957, p. 1228.
(5) V. I. Stafeev, *Sov. Phys. Sol. State*, 1, 1959, p. 769.
(6) A. G. Chynoweth et K. G. Mc Kay, *Phys. Rev.*, 106, 1959, p. 418.
(7) J. B. Gunn, *Proc. Phys. Soc.*, B, 69, 1956, p. 781.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *États magnétiques d'un cristal uniaxe à coefficients de champ moléculaire positifs.* Note (*) de M. **André J. P. Meyer**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons discuté les états d'équilibre que peut adopter un cristal uniaxe dont les porteurs de moment sont liés par des interactions d'échanges du type ferromagnétique représentées par des champs moléculaires positifs. Le calcul a été fait dans les conditions utilisées par L. Néel (1), (2), (3) dans une discussion générale des états d'équilibre des antiferromagnétiques uniaxes.

Utilisant la notation de L. Néel, nous considérons un cristal uniaxe supposé composé de deux sous-réseaux a et b dont les aimantations spontanées $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$ ont même valeur M/2. L'énergie d'échange de a ou b est $-n' M^2/8$, celle due au couplage de a et b : $E_W = -n\vec{M}_a\vec{M}_b$. Comme L. Néel, nous introduisons l'énergie due au champ extérieur $E_H = -H(\vec{M}_a + \vec{M}_b)$, l'énergie d'anisotropie

$$E_c = -\frac{K_0(\cos^2\theta + \cos^2\theta')}{2} - K_1\cos\theta\cos\theta',$$

θ et θ' étant les angles coplanaires de $\vec{M}_a$ et $\vec{M}_b$ avec l'axe du cristal. On est alors conduit à discuter $E_t = E_W + E_H + E_c$, qui s'écrit, avec $r = 2K/nM^2$, $r' = 2K'/nM^2$, $K = K_0 + K_1$, $K' = K_0 - K_1$ et $h = 2H/nM$, lorsque H est parallèle à l'axe :

$$\frac{2E_t}{nM^2} = -\frac{r+r'}{4}(\cos^2\theta + \cos^2\theta') - \frac{r-r'}{2}\cos\theta\cos\theta' - \frac{1}{2}\cos(\theta - \theta') - \frac{1}{2}h(\cos\theta + \cos\theta')$$

et

$$\frac{2E_t}{nM^2} = -\frac{r+r'}{4}(\cos^2\theta + \cos^2\theta') - \frac{r-r'}{2}\cos\theta\cos\theta' - \frac{1}{2}\cos(\theta - \theta') - \frac{1}{2}h(\sin\theta + \sin\theta'),$$

lorsque H est perpendiculaire à l'axe. Ces équations sont, aux signes des termes d'échange près, celles discutées par L. Néel.

Si $H = 0$, il y a trois états d'équilibre possibles, dont deux ferromagnétiques : $F_{\parallel}$ avec $\theta = \theta' = 0, \pi$ pour $r > 0$ et $r' - r < 1$, $F_{\perp}$ avec $\theta = \theta' = \pm\pi/2$ pour $r < 0$ et $r' < 1$ et un antiferromagnétique $A_{\parallel}$ avec $\theta = \pi - \theta'$ où $\theta = 0, \pi$ pour $r' > 1$ et $r' - r > 1$.

Pour la discussion des états d'équilibre en fonction de H on se place à des températures telles que dM/dH soit négligeable, soit T/T_c petit, si T_c désigne la température d'ordre d'un sous-réseau.

Lorsque H est perpendiculaire à l'axe, la configuration $F_{\parallel}$ prend dans le sens de H une aimantation $M_{\perp} = Mh/2r$ correspondant à une suscep-

tibilité $s_{\perp} = 1/nr$; la saturation est atteinte pour $h_{sat} = 2r$. Le processus d'aimantation est la rotation de $\theta = \theta'$ dans le sens de H. $A_{\parallel}$ prend une aimantation $M_{\perp} = Mh/2(r' - 1)$, avec $s_{\perp} = 1/n(r' - 1)$ et $h_{sat} = 2(r' - 1)$, selon une rotation de $\theta = \pi - \theta'$ dans le sens de H.

Lorsque H est parallèle à l'axe, $F_{\perp}$ prend dans le sens de H une aimantation $M_{\parallel} = -Mh/2r$ avec $s_{\parallel} = -1/nr$ et $h_{sat} = -2r$, $\theta = \theta'$ tournant dans le sens de H. La configuration $A_{\parallel}$ se sature selon trois modes différents suivant les valeurs de r et r'. Pour $r + r' > 1$ et $r' - r > 1$, $A_{\parallel}$ est conservé jusqu'à un champ seuil $h_s = r' - r - 1$ au-delà duquel $\theta = \theta' = 0$, π dans le sens de H. La substance est métamagnétique [1], [2], [3]. Pour $r + r' < 1$, $r' > 1$, $r + r' > 0$, $A_{\parallel}$ est conservé jusqu'à un champ seuil $h_s = 2\sqrt{-r(r' - 1)}$, au-delà duquel $\theta = \theta'$, $M_{\parallel} = -Mh/2r$ avec $s_{\parallel} = -1/nr$ et atteinte de la saturation pour $h_{sat} = -2r$. Pour $r + r' < 0$ et $r' > 1$, $A_{\parallel}$ est conservé jusqu'à $h_s = 2\sqrt{r'(r' - 1)}$ au-delà duquel, avec

$$r' \cos^2\frac{\theta + \theta'}{2} = (r' - 1)\cos^2\frac{\theta - \theta'}{2},$$

apparaît une aimantation $M_{\parallel} = M\left(2\sqrt{r'(r' - 1)} - h\right)/2(r + r')$ avec $s_{\parallel} = M\sqrt{r'(r - 1)}/H(r + r') - 1/n(r + r')$, susceptibilité qui est fonction de H. Cet état est stable jusqu'à $h_s = -2r\sqrt{(r' - 1)/r'}$ au-delà duquel $\theta = \theta'$ avec $M_{\parallel} = -Mh/2r$, $s_{\parallel} = -1/nr$ jusqu'à la saturation atteinte à $h_{sat} = -2r$. Toutes les valeurs de θ et θ' sont permutables.

Le cas du champ extérieur parallèle à l'axe a déjà été analysé par ailleurs [4] pour un autre mode d'expression des énergies d'échange et d'anisotropie.

Ces résultats, comme ceux de L. Néel, démontrent que les états magnétiques ne dépendent pas du seul signe des énergies d'échange mais de leurs grandeurs relatives par rapport aux énergies d'anisotropie. La variation thermique de celles-ci peut, dans notre modèle ($E_W < 0$), donner lieu à température croissante si r' tend vers zéro, à une transition d'un état antiferromagnétique en un état ferromagnétique, alors que la possibilité inverse découle du modèle examiné par L. Néel ($E_W > 0$) lorsque r décroît vers zéro [3], [5].

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) L. Néel, 10e *Conseil de Physique Solvay*, R. Stoops, Bruxelles, 1955, p. 251-286.

(2) L. Néel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1549.

(3) L. Néel, *Nuovo Cimento*, 6, X, Suppl., 1957, p. 942-960.

(4) O. P. Van Wier, T. Van Peski-Tinbergen et C. J. Gorter, *Physica*, 25, 1959, p. 116-132.

(5) L. Néel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1824.

(*Laboratoires Pierre Weiss,*
Institut de Physique, Strasbourg.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Contribution nouvelle à l'analyse de la structure rotationnelle de la bande* (1, 0) *de la transition* $A(^3\Pi_i) - X(^3\Sigma^-)$ *de* NH. Note de MM. Henri Guenebaut et Guy Pannetier, présentée par M. Paul Pascal.

La structure de la bande (1, 0) de la transition $A(^3\Pi_i) - X(^3\Sigma^-)$ de NH est étudiée dans le rayonnement accompagnant la réaction $N_3H + H$. Les six branches principales R_1, R_2, R_3, puis Q_1, Q_2, Q_3 sont résolues jusqu'à $K = 11$ et $K = 13$ respectivement. Les conclusions que l'on peut en déduire quant aux caractéristiques des niveaux $v' = 1$ et $v'' = 0$ et à une analyse récente de la bande (0, 1) sont brièvement envisagées.

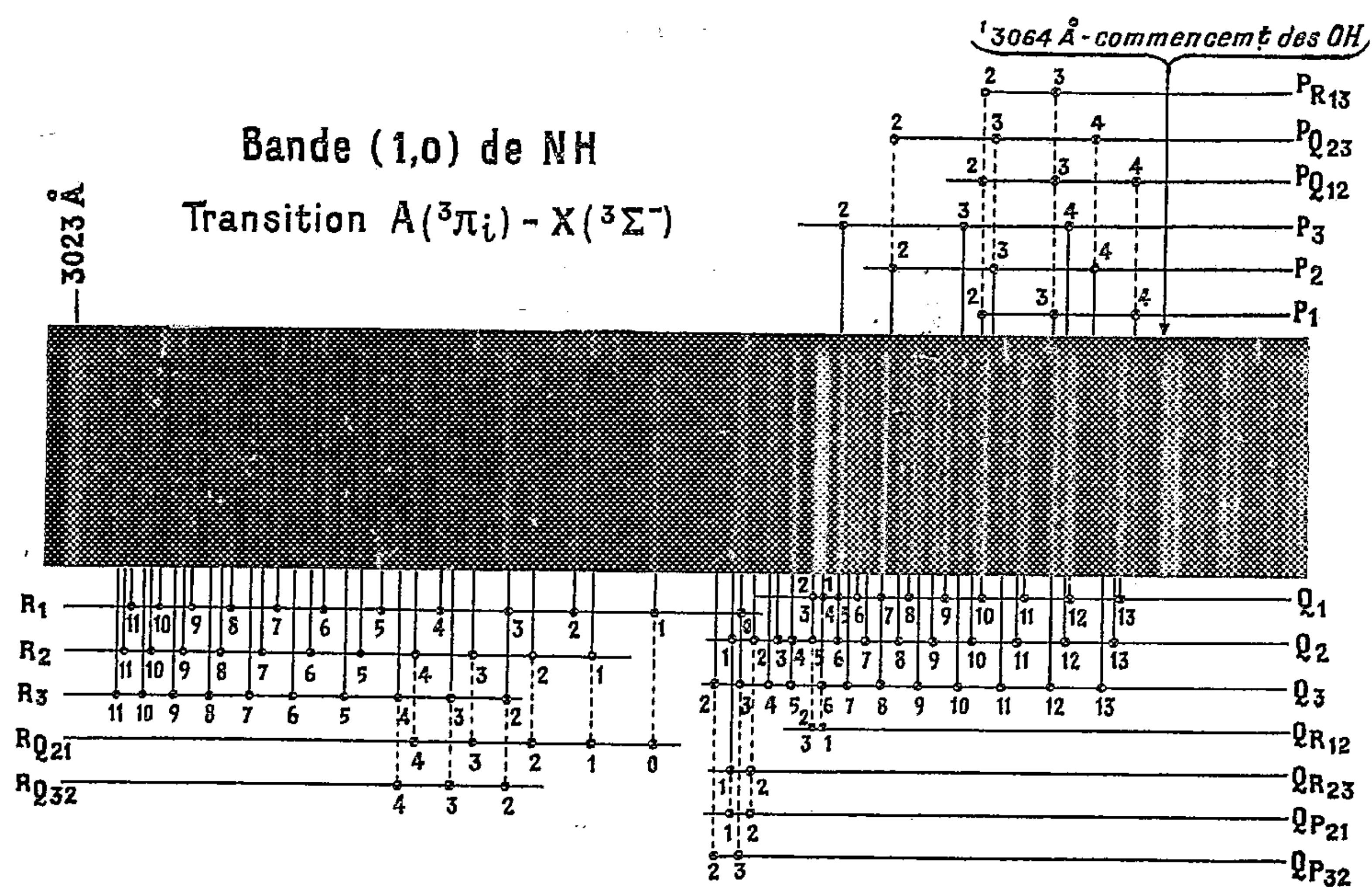
Au cours de recherches récentes (1), (2) sur la réaction de l'acide azothydrique avec l'hydrogène atomique, les auteurs avaient réussi à préciser, sous une dispersion relativement faible (16 Å/mm), quelques caractéristiques de la structure de la bande (1, 0) de NH à 3051 Å.

Peu après ces premières investigations, la bande (1, 0) avait été observée en absorption par Dixon (3) dans la « flash-photolyse » (4) de l'acide isocyanique HNCO. Une étude très précise de la structure rotationnelle de cette bande, limitée cependant aux premiers niveaux de rotation ($K \leqq 7$), avait pu ainsi être réalisée par Dixon sous une grande dispersion; elle confirmait les observations des auteurs précédents.

A l'issue de ces recherches, il nous a semblé intéressant d'effectuer de nouveaux enregistrements du rayonnement de la flamme atomique N_3H/H dans des conditions expérimentales améliorées (5). Pour des raisons de température de réaction, ces enregistrements étaient en effet susceptibles de compléter avantageusement les données de Dixon et de conduire à une connaissance très étendue de la structure rotationnelle de cette bande (1, 0) : dans la « flash-photolyse », le radical est émis à la température ordinaire ce qui limite la population des niveaux excités aux premières valeurs du nombre quantique K mais présente par contre l'avantage de faciliter l'observation des transitions satellites ($\Delta K \neq \Delta J$); dans la flamme atomique N_3H/H au contraire, des mesures densitométriques nous ont montré que l'émission du système triplet de NH y correspondait à une température de rotation de 4 500° K environ et par suite à des structures rotationnelles beaucoup plus étendues vers les grandes valeurs de K.

L'enregistrement de la bande (1, 0) ainsi effectué sous une dispersion de 5 Å/mm est représenté sur le cliché suivant avec indication des caractéristiques de chaque raie; la position des raies satellites signalées par Dixon (mais dont il est ici impossible de confirmer la présence car sous la dispersion utilisée elles sont toujours pratiquement confondues avec une raie principale) est indiquée en pointillés. Le spectre a été réalisé en 2 h de pose avec un spectrographe soigneusement thermostaté; l'arc au fer

de référence a été utilisé avec les tables de longueurs d'onde de Kaiser ([5]) et les corrections d'indice de l'air données par Brode (*Voir* figure) ([6]).



La branche R, qui n'avait pas été observée précédemment par les auteurs, est ici résolue dans sa structure triplet jusqu'à K = 11; la branche Q est très intense et très étalée et jusqu'à K = 13 on peut analyser d'une manière convenable les trois branches Q_1, Q_2, Q_3 qui lui correspondent; au-delà de cette valeur, une très légère émission de OH limite la précision des observations dans un domaine où l'on peut encore observer cependant, des émissions intenses des branches P et Q.

Jusqu'à K = 7, les structures observées concordent avec les déterminations de Dixon. Au-delà de cette valeur, la structure triplet non enchevêtrée de la branche R permet une identification aisée de chaque raie; la relation de combinaison $R_i^{1,0}(K) - Q_i^{1,0}(K) = R_i^{1,1}(K) - Q_i^{1,1}(K)$ appliquée ensuite aux deux bandes de même état supérieur (1, 0) et (1, 1), conduit à l'identification des raies de la branche Q.

A l'appui de ces nouvelles mesures et des données de Dixon, on peut attribuer actuellement aux neuf branches principales de la bande (1, 0) les raies dont les nombres d'onde sont groupés dans le tableau suivant; les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent à des raies dont la caractérisation est gênée par leur superposition avec d'autres raies.

Un examen plus approfondi, des éléments qu'on peut déduire de ce tableau — éventuellement complété par des mesures au-delà de Q (13) — relativement aux structures des états A $(^3\Pi_i)_{v'=1}$ et X $(^3\Sigma^-)_{v''=0}$, sera prochainement envisagé dans un mémoire récapitulatif en préparation, en même temps que de nouvelles considérations sur la structure de la bande (0, 1) déjà partiellement analysée par les auteurs,

	P_1.	P_2.	P_3.	Q_1.	Q_2.	Q_3.	R_1.	R_2.	R_3.
...	-	-	-	-	-	-	(32 803,61)	-	-
...	-	-	-	32 771,11	32 806,29	-	839,83	32 864,02	32 878,61
...	32 705,87	32 741,64	32 762,83	774,52	797,61	32 814,31	871,84	889,13	900,03
...	676,76	700,80	714,48	(723,69)	789,99	(803,40)	900,81	913,95	922,85
...	643,76	660,94	671,51	(770,17)	782,04	793,42	927,32	937,70	945,22
...	608,05	621,01	629,75	764,03	(773,43)	783,13	951,63	960,04	966,52
...	570,21	580,37	587,82	755,93	(763,17)	771,97	973,84	980,80	986,41
...	530,61	-	-	745,91	(751,67)	(759,68)	993,95	999,79	33 004,76
8...	-	-	-	733,54	738,68	(745,83)	33 012,01	33 017,13	021,06
...	-	-	-	720,25	724,65	730,65	028,04	032,21	035,57
...	-	-	-	(704,85)	708,20	(714,09)	041,68	045,07	047,69
1...	-	-	-	687,27	690,22	697,70	053,58	056,10	(059,16)
2...	-	-	-	(669,06)	(670,80)	(675,85)	-	-	-
3...	-	-	-	(647,15)	(649,46)	654,36	-	-	-

Signalons cependant que les valeurs des constantes de rotation B_v et D_v et des facteurs $\Delta G[v + (1/2)]$ et α, calculées à partir de la classification du tableau précédent, semblent en bon accord avec les observations antérieures ([1]), ([2]), ([3]), ([7]), ([8]) dont il résulte que

$$B'_1 = 15{,}5781\ \text{cm}^{-1},\quad D'_1 = 17{,}98.10^{-4}\ \text{cm}^{-1},\quad \Delta G'\left(\frac{1}{2}\right) = 3\,034{,}0\ \text{cm}^{-1},\quad \alpha' = 0{,}744\ \text{cm}^{-1},$$

$$B''_0 = 16{,}3454\ \text{cm}^{-1},\quad D''_0 = 16{,}85.10^{-4}\ \text{cm}^{-1},\quad \Delta G''\left(\frac{1}{2}\right) = 3\,125{,}6\ \text{cm}^{-1},\quad \alpha'' = 0{,}646\ \text{cm}^{-1}.$$

La représentation graphique, en fonction de $K(K+1)$, de la différence entre les raies correspondantes des bandes (1, 0) et (1, 1) donne d'autre part une seule droite et montre ainsi que jusqu'à $K = 13$: *a.* D''_1 diffère peu de D''_0; *b.* la division de spin est sensiblement identique dans les deux états $v'' = 1$ et $v'' = 0$.

Il est enfin intéressant de remarquer que par l'intermédiaire de la relation $X_i^{0,1}(K) = X_i^{1,1}(K) + X_i^{0,0}(K) - X_i^{1,0}(K)$ (avec $X \sim P$ ou Q ou R), les données actuelles sur les bandes (1, 0) (1, 1) et (0, 0) permettent de prévoir les caractéristiques de la bande (0, 1) et confirment à ce sujet les principales données de l'analyse récente des auteurs.

(1) G. Pannetier et H. Guenebaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1463.
(2) H. Guenebaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 962.
(3) R. N. Dixon, *Canad. J. Phys.*, 37, 1959, p. 1170.
(4) J. H. Callomon et D. A. Ramsay, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 129.
(5) H. Kaiser, J. Springer, Berlin, 1926.
(6) W. R. Brode, *Chemical Spectroscopy*, 2e éd., Chapman and Hall, London, 1956, p. 613.
(7) G. W. Funke, *Z. Physik*, 96, 1935, p. 787.
(8) G. W. Funke, *Z. Physik*, 101, 1935, p. 104.

(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie X, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Résonance magnétique des niveaux atomiques du zinc excités par bombardement électronique.* Note (*) de M. **Albert David May**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Lorsqu'on bombarde des atomes à l'aide d'électrons de faible énergie, certaines des raies émises sont polarisées (1), (2), (3).

Pébay (4), (5) a employé cette propriété pour déceler la résonance magnétique des niveaux excités du mercure et du sodium. Par la même technique, nous avons étudié la résonance magnétique de certains niveaux excités des isotopes pairs du zinc.

Toutes les expériences ont été faites en bombardant la vapeur de zinc à une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} mm Hg. Ceci correspond à une température d'environ 270° C et le tube électronique était disposé dans un four chauffé au gaz. Nous évitons ainsi tout champ magnétique parasite et une régulation permet d'obtenir une stabilité de température de l'ordre de $\pm$ 0,1° C. Les autres détails du montage expérimental sont donnés dans un article précédent (4).

Nous avons observé quatre résonances. Sur les trois transitions $(3\,d^{10}\,4snd)^1D_2 - {}^1P_1$ ($n = 4, 5, 6$) qui apparaissent dans le spectre à 6 363, 4 630 et 4 114 Å, nous avons fait deux séries de mesures, une à la fréquence de 50 MHz et l'autre à la fréquence de 140 MHz. Pour ces transitions, nous avons déterminé le facteur de Landé, g_J, et la durée de vie, T. Pour l'autre transition $4\,^3P_1 - 4\,^1S_0$ (3 076 Å), nous avons déterminé le facteur de Landé à 50 MHz. La durée de vie de cette transition est très longue (6) et, par suite, très difficile à mesurer avec précision par notre méthode. En effet, dans nos conditions expérimentales, un atome peut traverser la cellule en un temps de l'ordre de 5.10^{-6} s et subir ainsi une collision contre les parois et revenir à l'état fondamental. La durée de vie est donc limitée artificiellement à cette valeur. D'autre part, il existe de légères inhomogénéités du champ magnétique dues au chauffage de la cathode. Il est nécessaire de réaliser une cellule de plus grandes dimensions et nous donnerons ultérieurement les résultats obtenus sur la largeur de cette résonance.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

État.	T. de vie (s).	g_J expérimental.	g_J théorique (LS).
$(4s4p)^3P_1$	$3,0\ .10^{-5}$ (*)	$1,4950 \pm 4.10^{-4}$	1,5
$(4s4d)^1D_2$	$2,85.10^{-7} \pm 5\ \%$	0,9962 »	1
$(4s5d)^1D_2$	$8,29.10^{-8}$ »	0,9982 »	1
$(4s6d)^1D_2$	$1,29.10^{-7}$ »	1,0020 »	1

(*) D'après Bruck (6).

Le facteur de Landé est en excellent accord avec la valeur théorique obtenue en faisant l'hypothèse d'un couplage LS parfait. Ceci n'est pas

surprenant : la valeur des rapports des séparations des structures fines qu'on calcule avec le même modèle (7) sont aussi en accord avec les valeurs expérimentales. Il subsiste un petit désaccord toutefois avec la valeur théorique. Dans le paragraphe suivant, nous allons essayer d'en trouver une explication.

Rappelons qu'un mélange d'états peut exister entre des états de même parité et de même J. Dans le cas du niveau $(3d^{10}4s4p)\,^3P_1(g_J = 1,5$ en LS) on peut expliquer la valeur expérimentale du facteur de Landé par un mélange de 10 % avec un état $^1P_1(g_J = 1,00$ en LS). Dans le cas du niveau $(3d^{10}4s6d)\,^1D_2$ ($g_J = 1$ en LS) la valeur de $g_J = 1,0020$ résulte d'un mélange de 11 % avec un état $^3D_2(g_J = 1,167$ en LS). Mais il n'y a aucun niveau avec un seul électron excité qui peut être mélangé avec les autres niveaux $(3d^{10}4s4d)\,^1D_2$, $(3d^{10}4s5d)\,^1D_2$, et ayant un facteur de Landé plus petit que 1, quel que soit le couplage envisagé.

Ainsi, nous sommes amené de poser comme hypothèse une des deux configurations pour l'état perturbateur.

(*a*) $(3d^9\,4s^2\,4d)$ ($g_J = 0,3333$ *en couplage* LS).

(*b*) $(3d^{10}\,4d^2)$ ($g_J = 0,8$ *en couplage* *jj*).

Ceci n'est évidemment qu'une hypothèse qu'il est très difficile de vérifier expérimentalement. Nous avons essayé de le faire toutefois, en étudiant les termes connus du spectre du zinc (8). Aucun résultat intéressant n'a pu être obtenu, la précision de ces déterminations étant insuffisante. En outre, il y a très peu de résultats connus actuellement sur les états (*a*) et (*b*) du zinc.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Skinner, *Proc. Roy Soc.*, A 112, 1926, p. 642.

(2) Skinner et Appleyard, *Proc. Roy Soc.*, A 117, 1928, p. 224.

(3) E. Geneux et Mlle Barbara Wanders-Vincenz, *Phys. Rev. Lett.*, 3, novembre 1959, p. 422.

(4) Pébay-Peyroula, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669.

(5) Pébay-Peyroula, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 721.

(6) H. Bruck, *Thèse*, Paris, 1942.

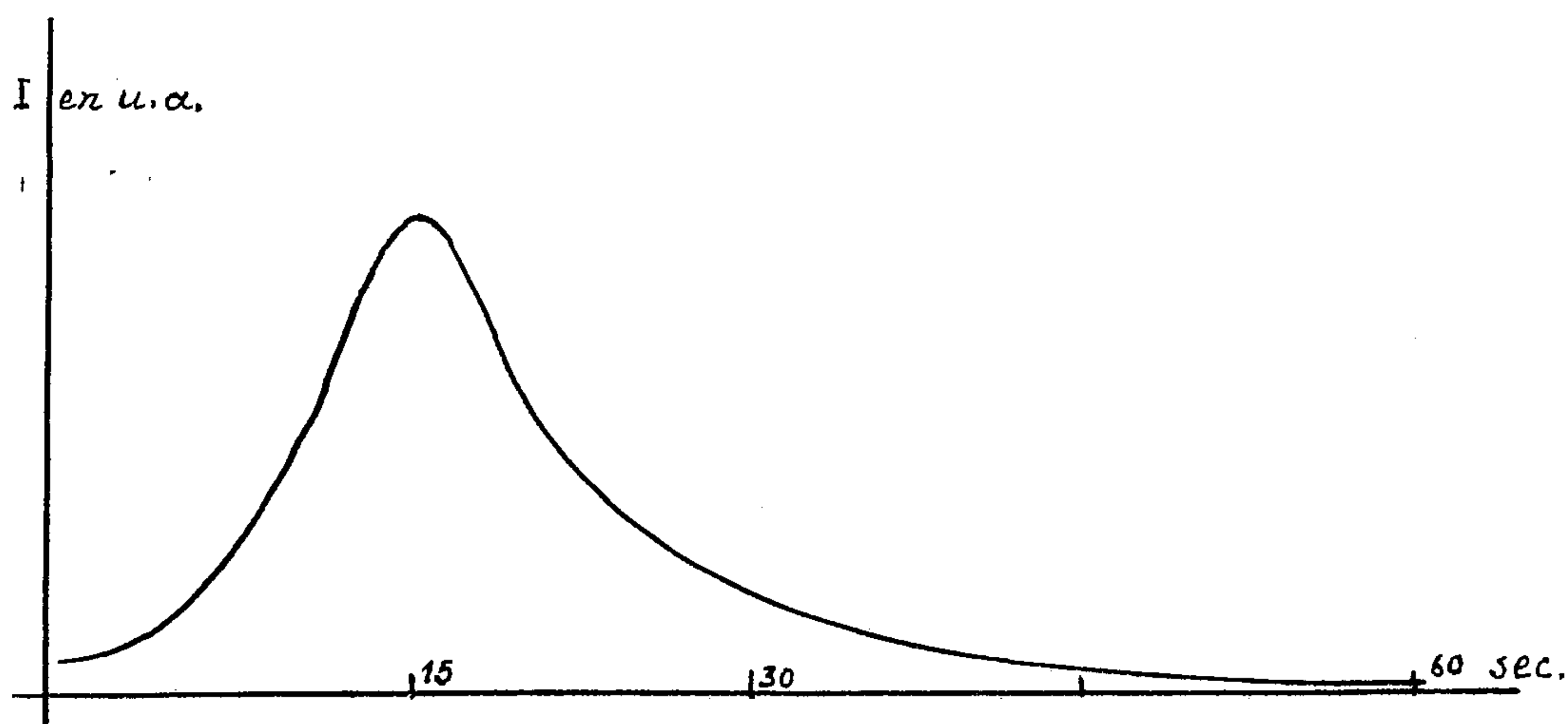
(7) H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra*, Mc Graw Hill Book Co Inc. Pub., p. 195.

(8) Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Functionen*, Springer-Verlag, Berlin, 1950.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

LUMINESCENCE. — *Fluorescence et phosphorescence de l'iodure de cadmium.* Note (*) de MM. **Gabriel Monod-Herzen**, **Nguyen-Chung-Tu** et **A. t'Kint de Roodenbeck**, transmise par M. Jean Lecomte.

L'iodure de cadmium « pur » du commerce, soumis à la lumière de Wood, manifeste, à la température de l'air liquide, une brillante fluorescence jaune-vert qu'il conserve très atténuée à la température ordinaire (1). Aux basses températures, l'émission se compose d'une large bande ayant, d'après Randall (2), deux maximums ($\lambda = 570$ et 590 mμ) alors que nous n'en avons trouvé qu'un seul voisin de 567 mμ. L'un de nous (3) a montré qu'à la température ordinaire, l'émission conservait la même forme spectrale, mais que son maximum était déplacé aux environs de 490 mμ. Si l'on prolonge l'irradiation, l'intensité de la lumière émise diminue et le produit brunit, manifestant ainsi une réaction photochimique qu'un filtre de verre de 2 cm d'épaisseur rend négligeable.



Luminescence, au cours de son réchauffement, d'iodure de cadmium non activé, irradié dans l'air liquide.

Irradié à la température de l'air liquide, ce même corps paraît seulement fluorescent, mais après interruption du rayonnement excitateur, le sel réchauffé lentement émet aux environs de 120° K, une lumière de même couleur que son émission de fluorescence, dont l'intensité, à mesure que la température s'élève, ne présente qu'un seul maximum (*figure*). Des recherches sont en cours pour préciser ces différents points. Sa décroissance est d'autant plus rapide que le réchauffement se fait plus vite, l'émission se terminant en 1 ou 2 mn.

L'iodure de cadmium commercial, même sous ses variétés les plus

pures, peut contenir une concentration de métaux lourds de l'ordre de 10^{-5}. A la température ordinaire le maximum de la bande d'émission de ce sel activé par le plomb (qui est l'impureté la plus fréquente) est nettement différent (550 mμ) de celui de la lumière émise par le corps « pur » : on peut donc penser que cette dernière émission est liée à des défauts du réseau cristallin.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) A. Kutzelnigg, *Angew. Chem.*, 267, 1936, p. 267-268 et 1937, p. 366-367.
(2) J. T. Randall, *Proc. Roy. Soc. Amer.*, 170, p. 290.
(3) G. Monod-Herzen, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2830; 246, 1958, p. 2605.

RAYONS X. — *Calcul du pouvoir de résolution d'un spectrographe à deux réseaux concaves en incidence rasante.* Note (*) de M. **Pierre Jaegle**, présentée par M. Francis Perrin.

Le calcul de la répartition d'intensité dans les figures de diffraction après le passage du rayonnement sur deux réseaux concaves, et le choix d'un critère de résolution, permettent d'établir la courbe de variation du pouvoir de résolution en fonction de l'ouverture du faisceau incident. Cette courbe est comparée à celle qu'on obtient dans le cas d'un réseau unique.

Le pouvoir de résolution du spectrographe à réseau concave en incidence rasante, utilisé dans la région des rayons X mous, dépend de l'ouverture du faisceau incident. La courbe I (*fig.* 2) établie expérimentalement par Mack, Stehn et Edlen ([1]) montre que la résolution, en ordonnées, passe par un maximum pour une valeur de l'ouverture appelée ouverture utile. L'ouverture utile fixe la limite des performances de ce type de spectrographe.

Poursuivant l'étude de l'adjonction d'un deuxième réseau concave ([2]), nous avons déduit de la forme calculée des figures de diffraction la courbe III (*fig.* 2) donnant la variation de la résolution en fonction de l'ouverture pour le cas de deux réseaux. La courbe III, qui fournit la nouvelle valeur de l'ouverture utile, peut dépendre de la position relative des réseaux; elle présente de ce fait un caractère moins général que la courbe I.

La forme des figures de diffraction obtenues après le passage sur les deux réseaux est calculée au moyen de l'expression

$$U(\alpha') = \int_{-a}^{+a} W(\alpha)\, W(\alpha' - g\alpha)\, d\alpha,$$

où U (α') est l'amplitude du rayonnement en un point situé à une distance α' du centre de l'image; α est la coordonnée décrivant l'image intermédiaire; on choisit a de telle sorte que l'intervalle d'intégration recouvre deux unités de diffraction sur cette image, ce qui revient à négliger la contribution du rayonnement situé approximativement au-delà du deuxième minimum. Le facteur de grandissement g dépend de la position relative des réseaux; dans nos calculs il a la valeur numérique 1,59 obtenue avec des angles d'attaque de 3 et 7° respectivement sur le premier et le deuxième réseau.

Les figures de diffraction sont calculées pour différentes valeurs de l'ouverture du faisceau incident sur le premier réseau. Il est à noter que, celle-ci étant fixée, l'ouverture du faisceau incident sur le deuxième réseau dépend de sa position.

Les calculs numériques ont été effectués par le Laboratoire de Calcul numérique du C. N. R. S. Un exemple de figure de diffraction ainsi calculée

est donné par la courbe de la figure 1 qui correspond à une ouverture H = 1,1 ; en ordonnées sont portées les intensités relatives.

Pour déterminer la courbe III (*fig.* 2) le critère de résolution choisi est le suivant : pour être distinguées, deux raies doivent être éloignées d'une distance au moins égale à leur largeur à mi-hauteur. La comparaison des courbes I et II (*fig.* 2), la première expérimentale, la deuxième obtenue au moyen de ce critère, montre que celui-ci donne une bonne approximation dans le cas du réseau unique. La figure 1, où les cercles donnent l'intensité

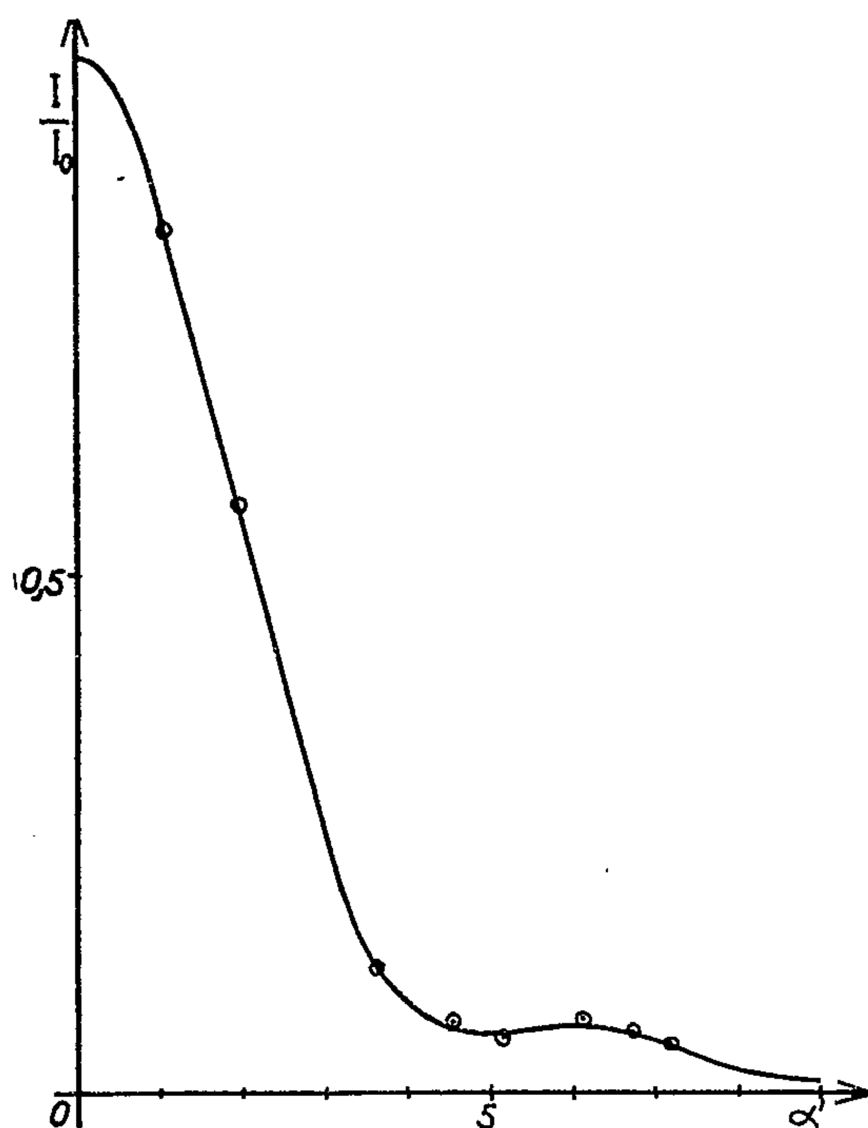


Fig. 1.

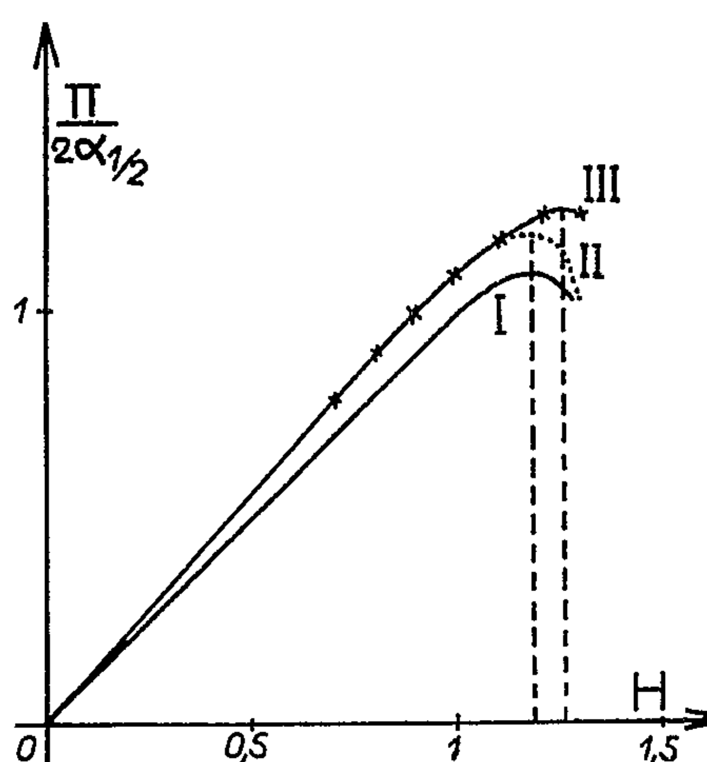


Fig. 2.

pour un réseau unique, montre d'autre part que la répartition des intensités est peu modifiée avec deux réseaux, au voisinage de l'ouverture utile. Nous pouvons donc considérer ce critère comme suffisant pour une étude comparative de la résolution.

Il résulte de la comparaison des courbes II et III (*fig.* 2) que, dans le cas envisagé, l'ouverture utile pour deux réseaux est voisine de celle obtenue pour un seul et même légèrement supérieure. La présence d'aberrations géométriques supplémentaires ne produit pas comme, on pouvait le craindre, une diminution de l'ouverture utile. L'adjonction d'un deuxième réseau concave, convenablement placé, augmentera donc notablement les performances du spectrographe à réseau concave.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) J. E. Mack, J. R. Stehn et B. Edlen, *J. Opt. Soc. Amer.*, 22, 1932, p. 245.

(2) P. Jaeglé, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1412.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la formation d'excitons dans* AgBr *par le passage d'une particule ionisante.* Note (*) de M[lle] **Jacqueline Lory**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les phénomènes d'excitation produits dans un cristal de AgBr par le passage d'une particule chargée doivent faire intervenir des états d'excitons; le calcul des transitions ainsi produites indique que cette perte d'énergie doit être prise en considération.

1. La formation de l'image latente dans les émulsions ionographiques est certainement liée à la mise en liberté par la particule incidente d'électrons appartenant au bromure d'argent. Mais si l'on calcule le nombre de grains de bromure d'argent rendus développables à partir des électrons produits par ionisation, on peut ainsi trouver une valeur nettement inférieure à la valeur expérimentale [1]. Pour expliquer ce fait, nous avons envisagé la possibilité de formation d'image latente à partir des états excités des ions de Br par le mécanisme suivant :

1° la particule incidente excite le cristal de bromure d'argent avec formation d'un ou de plusieurs excitons;

2° l'exciton est ensuite dissocié, avec fixation du trou positif et libération de l'électron, qui devient alors disponible pour la formation de l'image latente.

2. Afin de voir si cette hypothèse est raisonnable, nous avons déterminé un ordre de grandeur des sections efficaces de formation des divers états excitoniques créés par le passage d'un électron de 1000 ou de 100 000 eV. Nous avons également calculé approximativement les rayons des orbites excitoniques et les énergies des niveaux correspondants, ainsi que l'énergie perdue par l'électron incident pour un parcours de 1 μ dans AgBr.

Pour ce calcul nous avons utilisé le modèle de l'exciton de Mott [2] : électron et trou positif de masses comparables, liés par le potentiel $e^2/\varepsilon r$, ε étant une valeur convenable de la constante diélectrique du bromure d'argent.

3. La détermination précise de la constante diélectrique ε et de la masse effective m^* de l'électron excitonique est assez difficile, car ces deux paramètres sont liés à la polarisation du réseau cristallin produite par le mouvement de l'électron. Comme nous ne cherchons qu'un ordre de grandeur des sections efficaces, nous avons pris pour ε la constante diélectrique à haute fréquence du bromure d'argent, soit 4,62 [3] et nous avons supposé qu'en première approximation la masse effective de l'électron excitonique dans le bromure d'argent était peu différente de celle qui correspond à l'iodure d'argent. Une étude expérimentale [4] des spectres d'exciton dans l'iodure d'argent (couches déposées sur support à 20° C) montre que la constante de Rydberg excitonique R′ est égale à 1 790.

De la relation $R' = Rm^*/\varepsilon^2 m$ (R, constante de Rydberg atomique;

m, masse de l'électron) nous avons déduit la valeur de m^* : 0,35 *m*. Nous avons supposé les fonctions d'onde hydrogénoïdes.

Le calcul des sections efficaces d'excitation par l'approximation de Born a donné les résultats suivants :

Électron incident de 1 000 eV.

Niveau excité.	Section efficace d'excitation (cm²).	Rayon de l'orbite excitonique (Å).	Énergie du niveau (eV).	Perte d'énergie par micron (eV).
2S..........	$6{,}19.10^{-17}$	27,9	0,26	100,41
2P..........	$2{,}33.10^{-15}$	-	-	3779,4
3P..........	$7{,}50.10^{-16}$	62,9	0,114	1442,02
3D..........	$1{,}42.10^{-17}$	-	-	27,30
4P..........	$5{,}28.10^{-17}$	112	$6{,}44.10^{-2}$	107,06
4D..........	$1{,}07.10^{-16}$	-	-	216,76
4F..........	$1{,}02.10^{-19}$	-	-	0,206

Électron incident de 100 000 eV.

Niveau excité.	Section efficace d'excitation (cm²).	Rayon de l'orbite excitonique (Å).	Énergie du niveau (eV).	Perte d'énergie par micron (eV).
2S..........	$6{,}19.10^{-19}$	27,9	0,26	1
2P..........	$4{,}45.10^{-17}$	-	-	72,19
3P..........	$1{,}12.10^{-17}$	62,9	0,114	21,54
3D..........	$1{,}42.10^{-19}$	-	-	0,27
4P..........	$3{,}81.10^{-19}$	112	$6{,}44.10^{-2}$	0,77
4D..........	$1{,}07.10^{-18}$	-	-	2,17
4F..........	$1{,}02.10^{-21}$	-	-	$2{,}06.10^{-3}$

Soit, pour un seul électron 4 P de Br^-, une perte d'énergie totale par excitation des quatre premiers niveaux excitoniques dans AgBr de 5 673 eV/μ pour un électron incident de 1000 et de 98 eV/μ pour un électron incident de 100 000 eV.

4. Ces calculs ne constituent qu'une première indication, mais on peut déjà en conclure :

1° que la probabilité de formation de l'état « exciton » n'est pas négligeable par rapport à la probabilité d'ionisation (la perte d'énergie par ionisation d'un électron 4 P de Br^- dans le bromure d'argent, calculée par la formule de Bethe est de 913 eV/μ pour un électron incident de 1000 et de 15,5 eV/μ pour un électron incident de 100 000 eV);

2° que les orbites des électrons excitoniques sont grandes par rapport aux dimensions du réseau cristallin et que leur énergie de liaison est faible.

Ces résultats sont favorables à l'hypothèse initiale; nous nous proposons donc de la développer maintenant avec plus de précision.

(*) Séance du 23 mai 1960.
(1) M. C. LEFEVRE-LE GENTIL, *Thèse*, Paris, 1960.
(2) MOTT et GURNEY, *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford, 1948, p. 100.
(3) MOTT et GURNEY, *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford, 1948, p. 12.
(4) G. PERNY, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 650-653.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sections efficaces de* ^{208}Po, ^{206}Po *et* ^{210}Po *produits lors du bombardement du* ^{209}Bi *par des protons de* 155 MeV. Note (*) de MM. **Claude Deutsch** et **Marc Lefort**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude radiochimique des réactions de spallation à 155 MeV (p, xn) sur le bismuth. Les sections efficaces des ^{206}Po et ^{208}Po sont respectivement de 46 et 18 mbarns, en accord avec les valeurs calculées. On trouve 13 μ barns pour ^{210}Po qu'on attribue à des réactions secondaires.

Bell et Skarsgard (1) ont fait l'étude systématique des réactions (p, xn) sur le bismuth entre 10 et 80 MeV.

Il est intéressant de poursuivre cette étude à une énergie plus élevée, où les phénomènes d'interaction directe apparaissent.

On a mesuré, au cours de ce travail préliminaire, les sections efficaces de formation des isotopes 206, 208 et 210 du polonium dans le bismuth soumis à des protons de 155 MeV.

Les sections efficaces absolues ont été déterminées en utilisant la production de ^{24}Na dans des moniteurs d'aluminium.

1. *Préparation de la cible et séparation chimique des isotopes du polonium.* — On a utilisé du bismuth métallique spectrographiquement pur à 99,99 %.

Les cibles étaient préparées par laminage précédé d'une fusion sous courant d'azote suivie d'une trempe brutale dans l'azote liquide; leurs épaisseurs étaient d'environ 0,14 mm.

Après dissolution de la cible dans l'acide nitrique concentré, le polonium est recueilli par dépôt électrolytique spontané sur une lame d'argent.

On utilise les sources ainsi obtenues pour déterminer les différents isotopes émetteurs α.

La décroissance est suivie à l'aide d'une chambre d'ionisation à collection électronique et d'un sélecteur d'amplitude à 50 canaux. ^{206}Po est caractérisé par son embranchement α de 5 % de 5,21 MeV (2) et sa période de 8,8 jours. L'isotope 208 est détecté par son énergie de 5,108 MeV et sa période de 2,93 ans. Le ^{210}Po est suivi sur sa période de 138 jours et son énergie de 5,30 MeV. Ces deux derniers isotopes étant émetteurs α à 100 %.

2. *Sections efficaces des isotopes* 206, 208, 209 *et* 210 *du polonium.* — Les sections efficaces des ^{206}Po, ^{208}Po et ^{209}Po obtenus expérimentalement ont été comparées aux valeurs calculées d'après la théorie de la spallation introduite par Serber (3). L'interaction directe conduit à des noyaux excités de diverses énergies et la distribution de ces énergies pour des protons incidents de 150 MeV a été tabulée à la machine (4). On a ensuite appliqué à chaque noyau excité le calcul du nombre de neutrons évaporés selon la méthode de Jackson (5).

En désignant par N le nombre de neutrons émis par interaction directe et par n celui des neutrons d'évaporation, on a examiné pour le ^{206}Po les réactions (P, N, $3n$) et (P, 2N, $2n$) et pour le ^{208}Po (P, Nn) et (P, 2N) qui

correspondent à la quasi-totalité des événements. Le tableau suivant montre l'accord avec les valeurs expérimentales et calculées. Pour l'isotope 209, on a seulement pu estimer la limite supérieure de la valeur expérimentale de la section efficace.

Isotope.	Nombre de neutrons émis.	σ_{exp} (mbarns).	σ_{calc} (mbarns).
^{209}Po	1	< 2	2 à 6
^{208}Po	2	$18,3 \pm 1$	15 à 17
^{206}Po	4	46 ± 4	45 à 50

On a trouvé par ailleurs une section efficace de 13 μ barns pour l'isotope 210 du polonium qui correspondrait au noyau composé ($^{209}Bi + P$). Une réaction du type (P, γ) n'est guère envisageable puisque l'énergie apportée par les protons même secondaires serait beaucoup trop importante. Par contre, on peut supposer que ce polonium est formé par des réactions secondaires dont les sections efficaces sont environ 1000 fois plus faibles que celles des réactions primaires. On sait par exemple que le ^{210}At est produit par réaction (α, $4n$) avec une section efficace de 5 μ barns ([6]). Il conduit d'ailleurs au ^{210}Po par capture électronique et il faut déduire ce nombre des 13 μ barns.

On peut penser que les deutons et les tritons formés au cours des interactions directes sur le bismuth produisent aussi des réactions secondaires (d, n) et (t, $2n$) du type stripping, pour lesquelles la valeur de 8 μ barns représente une limite inférieure en raison de l'épaisseur de la cible probablement insuffisante pour les ralentir entièrement.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) Bell et Skarsgard, *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 745.
([2]) Momyer et Hyde, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 1955, p. 274.
([3]) R. Serber, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1114.
([4]) G. Friedlander, Communication personnelle.
([5]) J. D. Jackson, *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 767.
([6]) M. Lefort, G. Simonoff et X. Tarrago, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 106.

(*Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Paris, Orsay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Interactions* V *et* A *par corrélation angulaire* β-γ *à la résonance dans l'arsenic* 76. Note (*) de M. **Maurice Spighel**, présentée par M. Francis Perrin.

La corrélation angulaire β — γ à la résonance avec l'embranchement β de 2,41 MeV de ^{76}As, exclut les interactions S et T et est compatible seulement avec les interactions V et A, si l'on tient compte des probabilités relatives pour les différents moments angulaires enlevés par les leptons, données par d'autres méthodes.

Dans le rapport que nous avons présenté au Colloque de Physique nucléaire de Grenoble (février 1960, à paraître au *Journal de Physique*), nous avons donné le résultat expérimental de la corrélation angulaire β-γ à la résonance dans ^{76}As. L'embranchement étudié était la transition β de 2,41 MeV, $2^+ \rightarrow 2^-$, interdite du premier ordre, suivie d'un γ de 560 keV, E_2 pur. Nous déterminons le paramètre nucléaire α en supposant la fonction de corrélation angulaire de la forme (1)

$$\frac{\mathrm{Cte}}{q}\left[1 - \frac{\alpha p \cos\theta}{\mathrm{W}q}(\mathrm{E} + p\cos\theta)\right],$$

p et W, quantité de mouvement et énergie totale du β;
q et E, énergies du neutrino et du γ.

Le résultat est $\alpha = 0{,}9 \pm 1{,}1$, donc $-0{,}2 < \alpha \leqq 1$. Les limites d'erreurs sont les erreurs statistiques en $\sqrt{2n}$.

Le paramètre α dépend non seulement de la corrélation angulaire β-neutrino, mais de la distribution angulaire des γ par rapport à l'émission du couple de leptons : ceci est dû à l'orientation du noyau résiduel après émission des leptons, cette orientation étant liée à ces directions d'émission.

A l'aide d'une série d'hypothèses plausibles, nous avancions que notre résultat était compatible avec l'interaction A : nous pensions que l'analyse exacte d'une telle expérience était inextricable vu le nombre de paramètres en jeu lors d'une transition interdite du premier ordre.

Depuis nous avons étendu la théorie d'un tel type de corrélation aux cas des transitions interdites du premier ordre ([2]). Avec la seule hypothèse justifiée par l'expérience ([3]), que le spectre β soit de forme presque permise, ce que ne contredit pas la faible corrélation angulaire β-γ observée ([4]), en tenant compte des spins des états initial et final de la transition β et du caractère E_2 du γ, en se reportant aux notations de Konopinski ([5]), la théorie conduit aux formules suivantes :

Pour les interactions V, A : $2^- \xrightarrow{\beta} 2^+ \xrightarrow{E_2} 0^+$, on a

$$\alpha_{\mathrm{V,A}} = 1 - \frac{5}{3}\,\frac{x^2_{\mathrm{V,A}}}{1 + x^2_{\mathrm{V,A}}}$$

avec

$$x_{V,A}^2 = \frac{\left|\int \vec{\sigma} \times \vec{r}\right|^2 [C_A + (\xi_1 - \eta_1) C_V]^2}{\left|\int \vec{\sigma}.\vec{r}\right|^2 [(1 - \xi_1) C_A]^2}.$$

Pour les interactions S, T : $2^- \xrightarrow{\beta} 2^+ \xrightarrow{E_2} 0^+$, on a

$$\alpha_{S,T} = -1 + \frac{5}{3} \frac{x_{S,T}^2}{1 + x_{S,T}^2},$$

avec

$$x_{S,T}^2 = \frac{\left|\int \beta\vec{\sigma} \times \vec{r}\right|^2 |C_T(1 - \eta_1) + \xi_1 C_S|^2}{\left|\int \beta\vec{\sigma}.\vec{r}\right|^2 C_T^2},$$

x^2 est le rapport des deux facteurs de forme $S_1^{(1)}/S_1^{(0)}$.

Nous négligeons l'interaction P qui ne changerait pas nos conclusions.

Arrivée à ce point, notre interprétation dépend de la détermination de x^2 par d'autres méthodes :

a. Pipkin et Culvahouse (6) ont étudié l'alignement partiel du noyau $^{76}Se^*$ en mesurant l'anisotropie d'émission du γ (7); ils alignent d'abord le noyau ^{76}As dans un cristal de silicium chargé à l'arsenic radioactif, par radiofréquence dans un champ magnétique; ils observent le changement dans le peuplement des sous-états magnétiques de $^{76}Se^*$ amené par l'émission β : ceci dépend en effet des probabilités P (ΔL) des différents moments angulaires possibles $\Delta L = 0, 1, 2$ enlevés par les leptons. Ils en déduisent, sans qu'ils puissent donner les erreurs expérimentales :

$$P(\Delta L = 0)/P(\Delta L = 1) \# 2,5,$$

ce qui nous donne

$$x_{V,A}^2 \quad \text{ou} \quad x_{S,T}^2 = 0,75.$$

b. Boehm (8) a étudié la corrélation angulaire β-γ polarisée circulairement dans ^{76}As. Le coefficient A d'anisotropie entrant dans la fonction de corrélation $1 + Ap/W \cos\theta$ est donné par

$$A = \frac{1}{6} \frac{x^2}{1 + x^2} \pm \frac{2}{\sqrt{6}} \frac{|x|}{1 + x^2} \qquad \text{pour une transition } 2^- \xrightarrow{\beta} 2^+ \xrightarrow{E_2} 0^+.$$

La valeur de A ($+ 0,03 \pm 0,12$) trouvée, donne pour x^2 en augmentant légèrement les erreurs indiquées :

Soit $x^2 > 4$, soit $x^2 < 0,14$.

c. King et Peaslee (9) ont classé les transitions β interdites du premier ordre entre elles, notamment les transitions 2^--2^+. D'après les considérations développées dans ce travail, on peut en déduire $x^2 < 1$.

De ces trois travaux nous sommes donc amené à choisir x^2 certai-

nement plus petit que 1 : on en déduit les inégalités

$$\alpha_{V,A} > 0,30, \qquad \alpha_{S,T} < -0,30.$$

Dans ces conditions, notre résultat expérimental s'interprète clairement : il exclut la possibilité des interactions S, T et est compatible seulement avec les interactions V, A. Il est inutile d'étudier pour l'instant l'influence légèrement corrective des différents facteurs négligés, en particulier la part due aux moments angulaires $\Delta L = 2$.

Notre analyse montre qu'il est encore possible de choisir le type d'interaction à partir d'une corrélation angulaire β-γ à l'énergie de résonance, même dans le cas d'une transition interdite du premier ordre; cette transition dépend d'au moins cinq éléments de matrice inconnus; le doute peut être levé si l'on connaît par une autre méthode les probabilités respectives des différents moments angulaires enlevés par les leptons. Comme beaucoup d'expériences du type corrélation angulaire β-noyau de recul, les résultats apportés par une seule expérience peuvent être sujets à caution, comme le montrent les variations des résultats expérimentaux de ces dix dernières années sur ce sujet.

Si l'on admet les interactions V, A, notre résultat lève le doute dans l'interprétation des résultats de corrélation angulaire β-γ polarisé circulairement (8), dans les transitions interdites et permet de choisir dans le cas de ^{76}As :

$$\left|\int \vec{\sigma} \times \vec{r}\right|^2 [C_A + (\xi_1 - \eta_1)C_V]^2 \leqq \left|\int \vec{\sigma} . \vec{r}\right|^2 [(1 - \zeta_1)C_A]^2.$$

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) M. Spighel, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 488.
(2) M. Spighel, *Thèse* (sous presse).
(3) Pohm, Waddell et Jensen, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1315.
(4) H. Rose, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 739.
(5) E. Konopinski, β *and* γ *Ray Spectroscopy*, Siegbahn, 1955, p. 292.
(6) F. M. Pipkin et J. W. Culvahouse, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1423.
(7) S. R. De Groot et H. A. Tolhoek, β *and* γ *Ray Spectroscopy*, Siegbahn, 1955, p. 619.
(8) F. Boehm, *Z. Phys.*, 152, 1958, p. 384.
(9) R. W. King et D. C. Peaslee, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1284.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Orsay.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Un procédé de dosage direct et continu du radon dans l'air.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **Jacques Fontan** et **Gilbert Vedrenne**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On mesure de façon continue la teneur en radon de l'air; après avoir traversé un papier filtre, l'air passe dans une chambre étanche (200 à 1000 l). A la sortie, les particules des descendants sont recueillies sur un filtre dont on mesure l'activité α. L'appareil permet de doser des concentrations en radon de 2.10^{-14} C/l.

Le dosage direct et continu du radon n'a été abordé que par Labeyrie et Weill ([1]) qui introduisaient l'air à doser, préalablement filtré, dans une chambre d'ionisation de grand volume. Nous avons repris cette question, qui doit trouver des applications pratiques : en Géophysique, de tels dosages permettraient d'obtenir de nombreux renseignements sur la nature des terrains; dans les mines d'uranium, on connaîtrait ainsi la quantité de radon inhalée, qui est un élément inconnu dans le cas de la protection par masque.

Description de l'ensemble réalisé (*fig.* 1). — Une pompe débitant 10 m³/h aspire l'air atmosphérique à travers deux filtres de papier (Schneider rose)

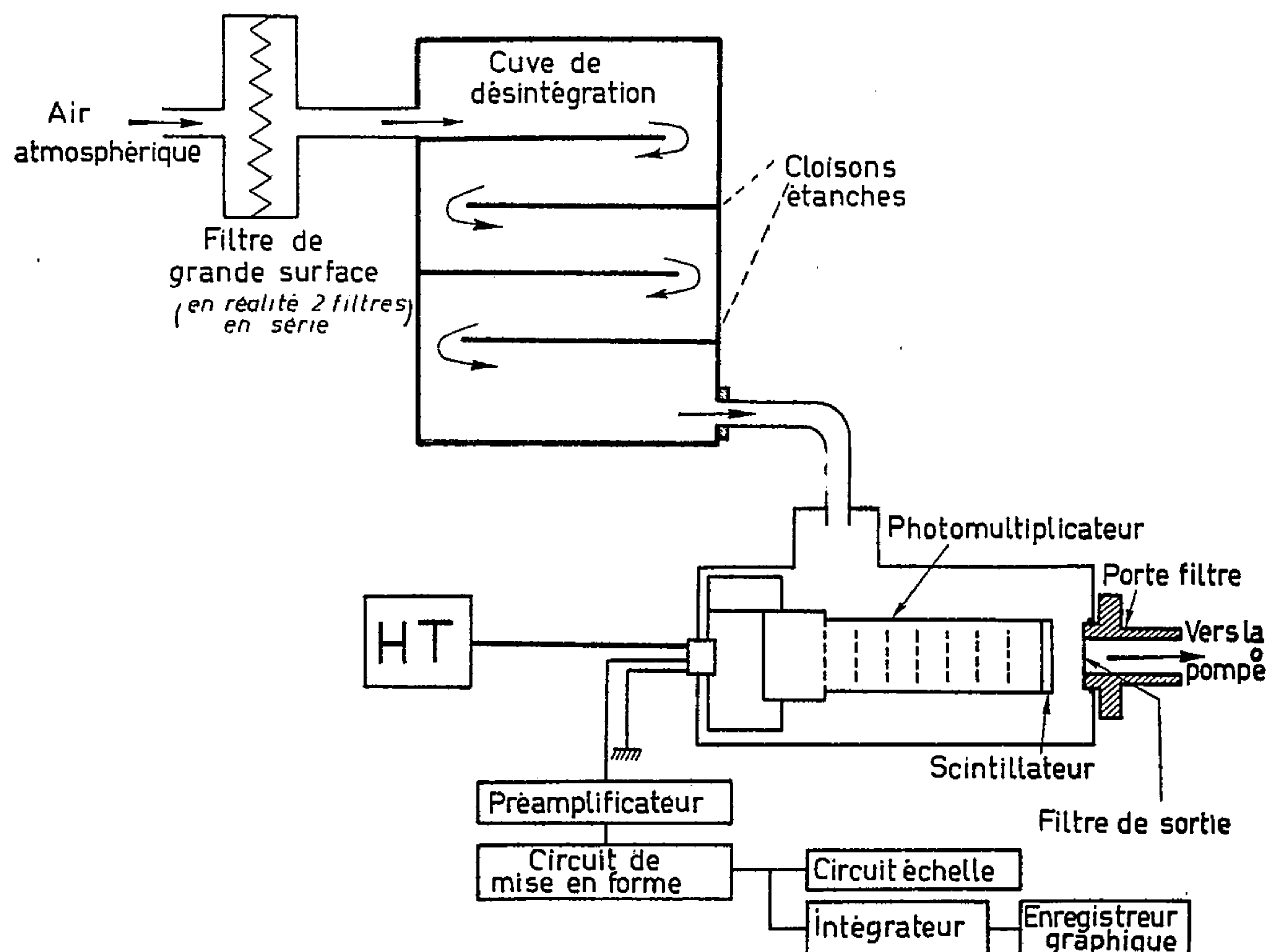


Fig. 1.

en série; le pouvoir de rétention de chacun de ces filtres étant supérieur à 99 % ([2]), tous les produits radioactifs solides sont éliminés. L'emploi

de filtres plissés (surface utile de 4 m²) permet d'éviter toute perte de charge : la dépression est de 2 à 3 mm d'eau. L'air purifié ne contient plus comme contaminant radioactif naturel que du radon (et un peu de thoron); il pénètre ensuite dans une chambre étanche dont le volume est réglable de 200 à 1 000 l. Une partie du radon se désintègre dans cette chambre; ses descendants solides sont recueillis à la sortie sur un papier filtre identique à ceux placés à l'entrée; sa surface est de 20 cm².

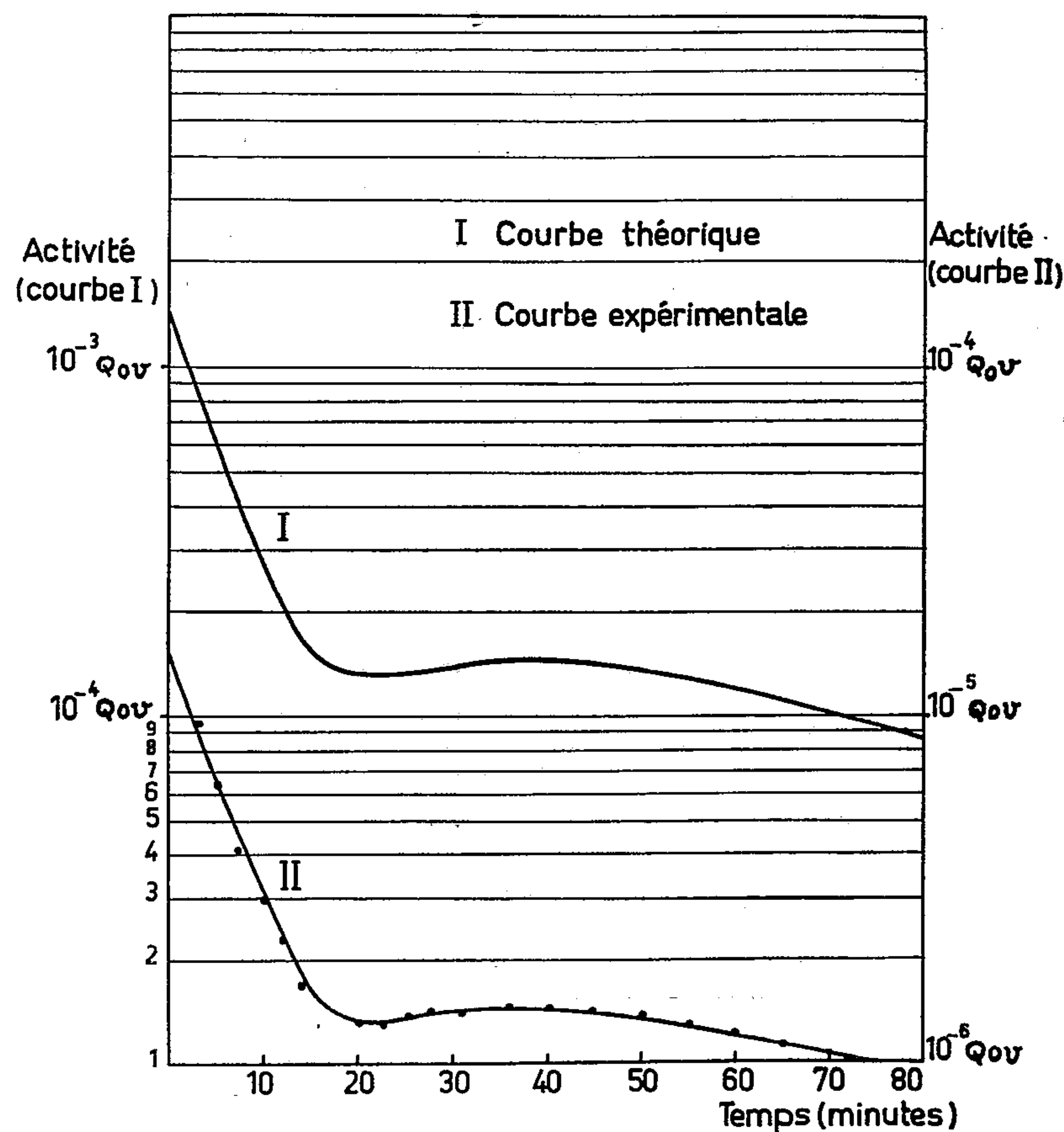


Fig. 2.

Un compteur à scintillations [écran de ZnS (Ag) et P. M. Radiotechnique 53-AVP] donne l'activité α recueillie par le filtre de sortie : elle est la somme de l'activité des descendants du radon et de celle des descendants du thoron. Dans les conditions expérimentales réalisées, la contribution des descendants du thoron est négligeable.

Étalonnage de l'installation (*fig.* 2). — Une source de radium (100 μC), constituée par une solution aqueuse de bromure de radium, est enfermée dans un barboteur étanche; on déduit la quantité de radon disponible du temps durant lequel la solution a été maintenue au repos [3]. Le radon venant de cette source est envoyé dans la chambre étanche. Le rapport

de la valeur de l'activité α mesurée sur le filtre à la valeur théorique déduite de l'intensité de la source donne le rendement de l'installation. La figure 2 correspond à une quantité de radon de 20 μC et à un temps de passage de 400 s dans la chambre (volume utile : 1 000 l).

D'une mesure à une autre, le rendement varie un peu (1/10e de sa valeur, au maximum) : sa valeur moyenne est de 0,01. Les pertes viennent de la géométrie du système de détection, de l'efficacité du scintillateur, de l'absorption des rayons α dans le filtre, etc.

Activité minimale mesurable. — Le bruit de fond du compteur à scintillations est de 0,1 impulsion/mn et l'on détecte sans difficulté une activité donnant 0,5 impulsion/mn. On en déduit que, pour un rendement de 0,01, l'activité minimale mesurable est de $1,4.10^{-11}$ C/l : c'est environ le 10/1000e de la concentration maximale tolérable de radon dans l'air pour l'inhalation [4].

(*) Séance du 23 mai 1960.

[1] J. LABEYRIE et J. WEILL, *C. R. Conf. Appl. Pac. Energie Atomique*; Genève, 1955, Rapport P/353.

[2] J. LABEYRIE, *Thèse Doctorat es Sciences*, n° 3519, Paris, 1954.

[3] Mme CURIE, *Traité de Radioactivité* (I), Gauthier-Villars, Paris, 1910, p. 282.

[4] Agence Internationale de l'Énergie Atomique : *Manipulation sans danger des radioisotopes*, Vienne, 1958, p. 103.

(*Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption d'azote et de krypton sur des noirs de platine électrochimiques.* Note (*) de M. **Gérard Lapluye**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

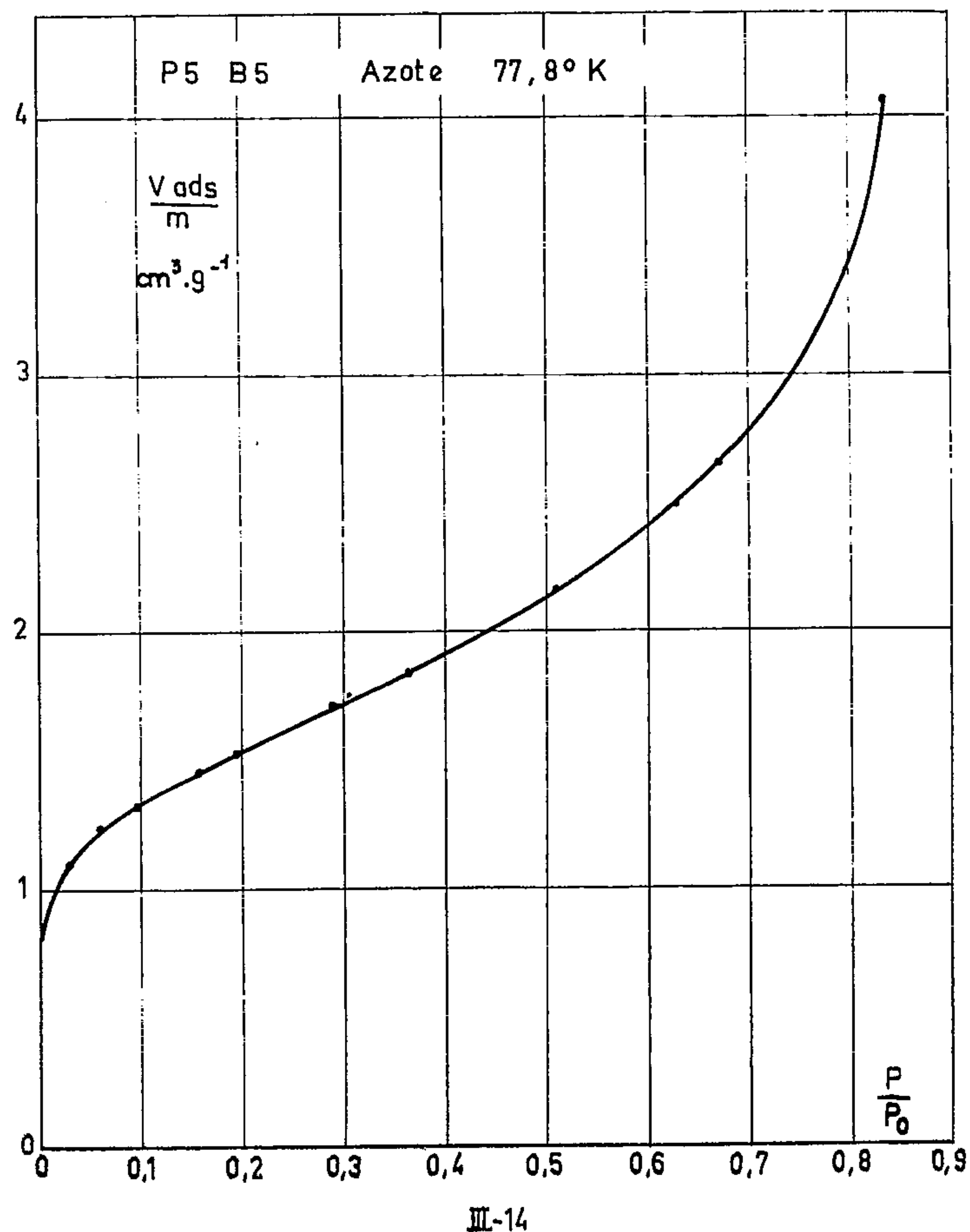
Diverses publications sur les propriétés superficielles des noirs de platine font apparaître des résultats très discordants, notamment dans l'étude des phénomènes d'adsorption gazeuse ([1]), ([2]). Il nous a donc paru opportun, dans une étude de ces substances, d'effectuer avec des précautions particulières des mesures d'adsorption d'azote et de krypton à basse température. L'observation d'anomalies dans les processus de fixation de l'azote et du krypton, nous a permis de préciser l'influence de la température de dégazage sous vide, et de mettre en évidence l'incapacité de la désorption thermique à nettoyer la surface, ainsi que l'augmentation progressive de l'aire accessible à l'azote et au krypton, au cours de cycles successifs d'adsorption. Enfin, le calcul de la chaleur isostérique, et principalement de l'entropie d'adsorption, fournit des indications sur le comportement des molécules de krypton en surface de l'adsorbant.

Les noirs de platine ont été préparés par dépôt cathodique, à partir d'une solution chloroplatinique contenant 0,006 % d'acétate de plomb. Un appareil thermostatisé à 25° C ± 0,05, et comportant des canalisations courtes et de faible volume, a été utilisé pour l'obtention des courbes isothermes. Le krypton était admis au moyen d'un dispositif micro-introducteur. Lors des mesures avec ce gaz, nous avons effectué la correction des gradients de pression d'origine thermomoléculaire ([3]). Les densités absolues, mesurées par déplacement d'hélium, sont voisines de celles du platine, elles sont comprises entre 20,9 et 21,2. Les isothermes d'adsorption d'azote ont été établies à 77,8° K. L'adsorption du krypton a été mesurée à 77,8, 90 et 193° K. Toutes ces courbes appartiennent au type 2 de la classification B. E. T. ([4]) (*fig.* 1). Les valeurs de V_m (volume de gaz nécessaire pour former une monocouche adsorbée), obtenues par les méthodes B. E. T. et Hüttig, sont concordantes.

L'influence de la température de désorption est très importante. Des échantillons, chauffés sous vide pendant 12 h à 300° C, avant la mesure, présentent une surface environ 14 fois plus faible ($s = 0{,}8\ m^2/g$) que des produits identiques traités à 100° C. La perturbation apportée par la désorption à 300° C n'affecte pas la structure cristalline cubique à faces centrées du platine, ni le paramètre cristallin, ainsi qu'il résulte de la comparaison des diagrammes de diffraction X.

Le chauffage prolongé à 100° C, sous vide, ne suffit pas à nettoyer la surface du platine, bien que la température de 110° C ait été retenue comme température limite de désorption par certains expérimentateurs ([1]), ([2]), ce qui ressort de nos mesures effectuées sur diverses prépa-

rations de noir de platine soumises au préalable à ce traitement. En effet, au cours d'adsorptions successives, suivies de désorptions à température ordinaire, conduites sur certains échantillons avec l'azote, sur d'autres avec le krypton, on note une augmentation progressive de la surface du produit. Elle atteint une valeur maximale très voisine de 20 m²/g,



III-14

contre 8,5 m²/g à la première adsorption. Cette évolution de la surface peut être interprétée en admettant un phénomène de nettoyage superficiel par concurrence d'adsorption, entre le krypton et l'azote et des substances non éliminées par désorption thermique.

Les chaleurs isostériques d'adsorption de krypton, calculées entre 77,8 et 90° K, d'une part, et entre 90 et 193° K, d'autre part, en fonction du recouvrement, sont situées dans la gamme habituelle des chaleurs d'adsorption physique, de 3 700 à 2 800 cal/mole. Les isothermes $\log p = f(V/m)$, où p, pression d'équilibre; V/m, volume de gaz adsorbé par gramme de noir de platine, sont linéaires aux faibles recouvrements. La chaleur d'adsorption varie donc, au début du phénomène, proportionnellement à la fraction de surface non recouverte. Le calcul ([5]), ([6]) de la variation d'entropie d'adsorption du krypton, à partir des résultats expérimentaux,

entre les températures de 77,8 et 90° K, l'état standard choisi étant le degré de recouvrement $\theta = 0,5$, fournit la valeur

$$\Delta S = -21,9 \text{ cal. deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1}.$$

Les variations d'entropie du krypton correspondant au passage, d'une part de l'état tridimensionnel à l'état standard bidimensionnel, d'autre part de l'état tridimensionnel à la configuration stable, sont respectivement :

$$_3S_{trans} - {}_2S_{trans} = -16,4 \text{ cal. deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1},$$
$$_3S_{trans} - {}_2S_{config} = -30 \text{ cal. deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1}.$$

La variation expérimentale est comprise entre ces valeurs. La liberté de translation bidimensionnelle paraît donc en partie supprimée. L'explication selon laquelle la couche adsorbée serait entièrement immobile, mais douée d'une liberté de vibration, peut être retenue. En effet, utilisant comme fréquence de vibration la valeur estimée pour le platine aux températures expérimentales, et l'appliquant au calcul de l'entropie de vibration du krypton adsorbé, on obtient 5,8 cal.deg.$^{-1}$ mole^{-1}, ce qui amène l'entropie du krypton à deux unités près de la valeur correspondant à la variation d'entropie de configuration. Ce dernier comportement, plus probable, est prévisible aux basses températures de l'expérience.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) A. F. BENTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1850-1861.
(2) E. U. FRANCK et H. BIEDERMANN, *Kolloid Z.*, B, 129, nos 2-3, 1952, p. 137-140.
(3) S. CHU LIANG, *J. Appl. Phys.*, 22, n° 2, 1951, p. 148-153; *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 660-662 et 57, 1953, p. 910-911; *Canad. J. Chem.*, 1955, p. 279-285.
(4) S. BRUNAUER, *Physical Adsorption of gases and vapours*, Oxford, 1945.
(5) C. KEMBALL *in Adv. in Catalysis*, II, Academy Press, New York, 1950.
(6) G. D. L. SCHREINER et C. KEMBALL, *Trans. Faraday Soc.*, 49, n° 3, 1953, p. 292-299.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la résistivité des nitrures de cérium et de praséodyme.* Note (*) de M. **Joseph N. Daou**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude de la résistivité des nitrures de cérium et de praséodyme a été faite sur des échantillons préparés par action de l'azote sur des lames de métal hydruré. Une telle méthode de nitruration, déjà décrite par d'autres auteurs [1] convient particulièrement à la préparation d'échantillons massifs, elle présente l'avantage d'avoir lieu à des températures plus basses que la nitruration par action directe de l'azote sur le métal [2]; ces températures sont compatibles avec l'emploi du dispositif de mesure [3].

Des lames de cérium et de praséodyme d'épaisseur 0,15 mm environ ont été hydrurées à 500° C jusqu'à des taux d'hydruration supérieurs à 2 at.H/at. de métal, et maintenus à 500° C pendant un temps suffisant pour que toute la masse du métal ait réagi. Pour de tels taux d'hydruration, la totalité des sites tétraédriques sont remplis, et de l'hydrogène se trouve localisé dans des sites octaédriques en quantité d'autant plus grande que la pression d'équilibre est plus élevée [4]. Pour éliminer l'influence de l'hydrogène octaédrique sur la résistance électrique, j'ai ramené la composition de l'hydrure au voisinage de MH_2 par pompage prolongé.

La nitruration est effectuée par additions successives d'azote à 500° C. Au début de chaque addition, une légère absorption a lieu; elle est suivie, peu après, d'une désorption qui correspond à la libération de deux atomes d'hydrogène par atome d'azote fixé. La légère absorption initiale résulte de la fixation d'hydrogène dans des sites octaédriques de la partie hydrurée. Ce phénomène se trouve confirmé par l'étude cinétique par mesure de la résistance électrique. On constate, au cours de l'absorption initiale, une augmentation de la résistance électrique plus forte que celle qui accompagne la désorption ultérieure. Elle est due à la superposition des variations de résistance résultant de la fixation de l'azote d'une part, et de la fixation de l'hydrogène dans les sites octaédriques, d'autre part [3]. La quantité d'hydrogène ainsi fixée dépend de la pression de l'azote admis et de la quantité d'hydrure MH_2 présent.

L'étude de la résistivité pour le système M-H-N à l'équilibre exige, bien entendu, l'élimination, après fixation de l'azote, de l'hydrogène situé dans des sites octaédriques. La quantité d'hydrogène évacué après réaction, correspond exactement au double de la quantité d'azote fixé.

Deux sortes de déterminations ont été effectuées : d'une part, les variations thermiques du rapport de la résistance électrique du nitrure de cérium à celle du métal (*fig.* 1), d'autre part, les variations du rapport de la résistance électrique du produit de l'action de l'azote sur l'hydrure

de praséodyme à celle du métal, en fonction du taux d'azote fixé, à 500 et 25° C (*fig.* 2).

La comparaison des résultats concernant les nitrures CeN et PrN met en évidence deux différences fondamentales. En particulier :

$$\frac{\left(\frac{R_{CeN}}{R_{Ce}}\right)_{500^\circ C}}{\left(\frac{R_{CeN}}{R_{Ce}}\right)_{25^\circ C}} \simeq 4 \gg \frac{\left(\frac{R_{PrN}}{R_{Pr}}\right)_{500^\circ C}}{\left(\frac{R_{PrN}}{R_{Pr}}\right)_{25^\circ C}} \simeq 1.$$

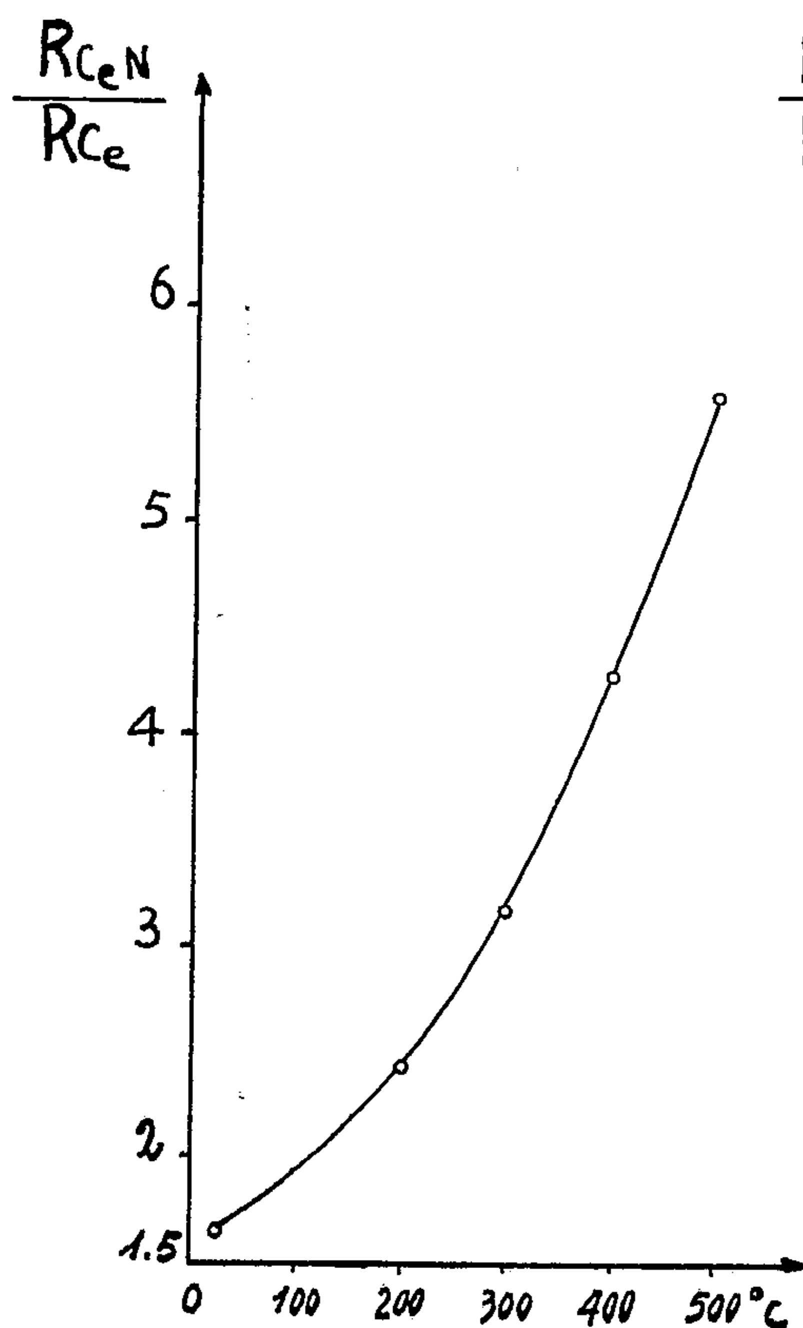


Fig 1

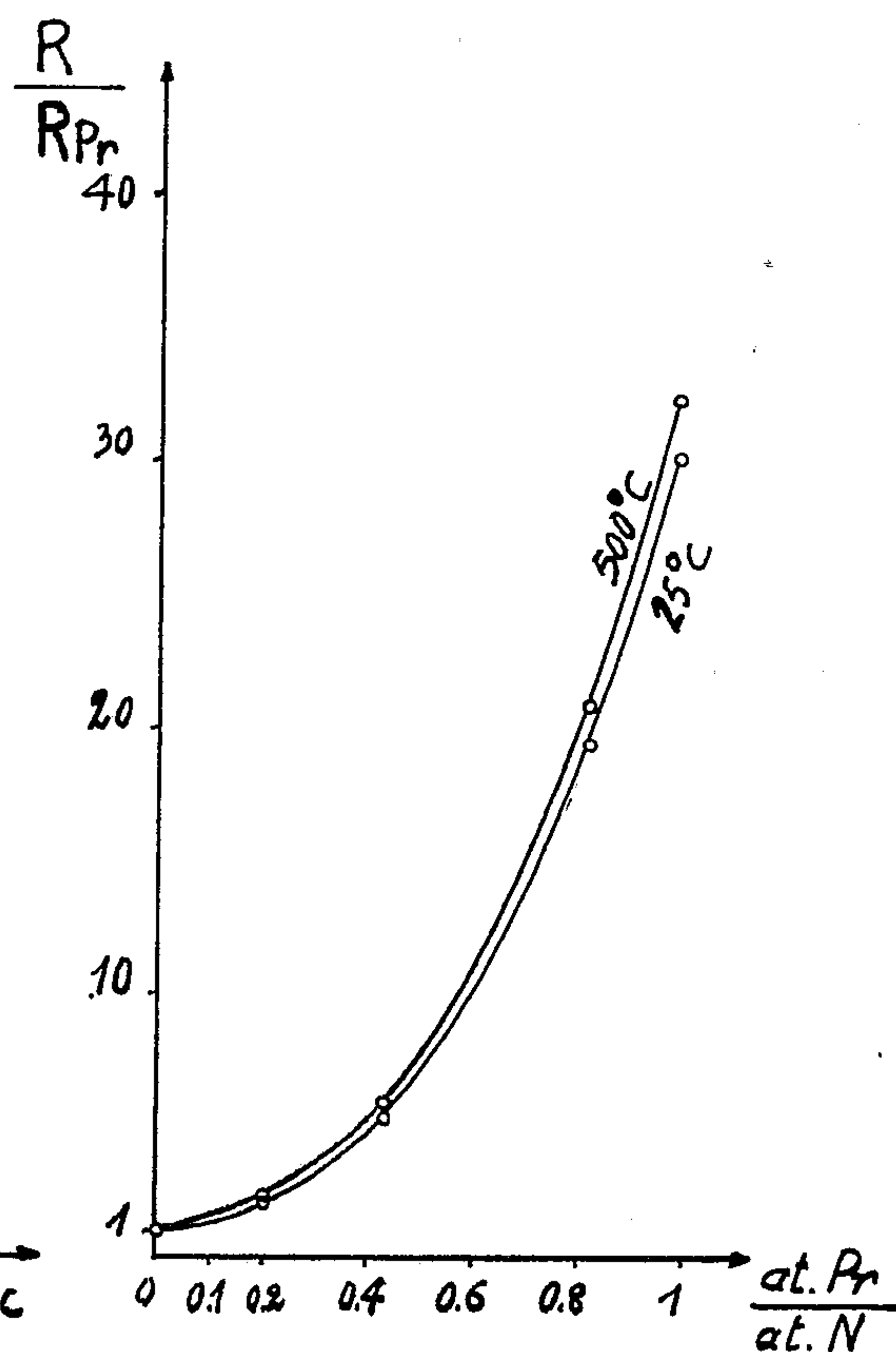


Fig 2

Par ailleurs on voit que le nitrure de cérium est beaucoup plus conducteur que le nitrure de praséodyme :

$$\left(\frac{R_{CeN}}{R_{Ce}}\right)_{25^\circ C} = 1,66 \ll \left(\frac{R_{PrN}}{R_{Pr}}\right)_{25^\circ C} = 30.$$

Il y a lieu de rapprocher ces résultats de la constatation faite par Brigdman ([5]) que le coefficient de température $(1/R_0)(\Delta R/\Delta t)$ entre 0 et 25° C, est plus faible pour les métaux des terres rares que pour les métaux ordinaires. Or tandis que dans le cas du nitrure de praséodyme, le coefficient de température est sensiblement le même que celui du praséodyme métallique, dans le cas du nitrure de cérium, il s'écarte de la valeur correspondant

au cérium métallique, pour prendre une valeur voisine de celle qui correspond aux métaux ordinaires.

On peut relier cette observation aux remarques de Eick, Baenziger et Eyring ([6]) concernant le paramètre du réseau des différents nitrures des terres rares. Ces auteurs ont étudié la variation de ce paramètre en fonction du rayon de l'ion trivalent, et constaté que le point correspondant au nitrure de cérium se situe au-dessous de la droite représentant cette variation. Cette singularité peut être attribuée à la tétravalence du cérium dans le réseau CeN, impliquant un transfert de l'électron $4f$ à la bande de valence ([7]), qui peut rendre compte à la fois de la forte contraction du réseau ([8]) et de la meilleure conductibilité du nitrure de cérium par rapport à celles des autres nitrures lanthanidiques.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) W. MUTHMANN et K. KRAFT, *Leibigs Ann.*, 325, 1902, p. 274.

([2]) DAFERT et MIKLAUZ, *Moutash.*, 33, 1912, p. 911.

([3]) J. N. DAOU, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1595.

([4]) R. N. R. MULFORD et C. E. HOLLEY Jr., *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1222.

([5]) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. Arts. Sc.*, 83, 1954, p. 1.

([6]) H. A. EICK, N. C. BAENZIGER et L. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5987.

([7]) L'étude magnétique des nitrures de cérium et de praséodyme, faite par Albany, le conduit à cette même conclusion. Communication privée (à paraître).

([8]) V. A. IANDELLI et E. BOTTI, *Att. Acad. Lincei*, 25, 1937, p. 129.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de sels paramagnétiques sur la résonance magnétique nucléaire de la pyridine et de l'éthanol.* Note de Mme **Marie Freymann** et M. **René Freymann**, présentée par M. Jean Lecomte.

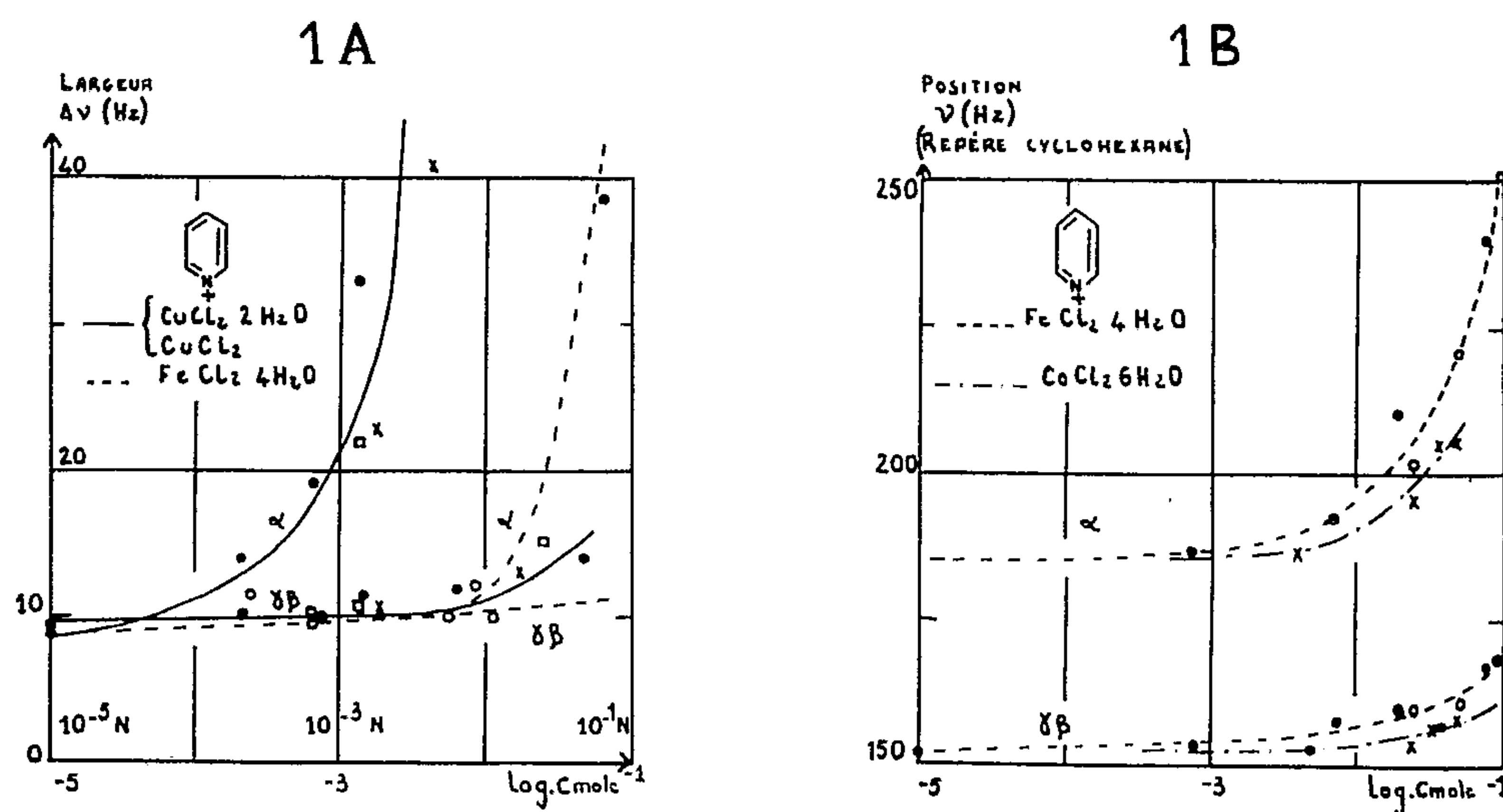
On savait que l'introduction de sels paramagnétiques dans l'eau diminue le temps de relaxation. En effectuant des mesures de résonance magnétique nucléaire, en haute résolution, nous nous sommes proposés d'étudier, non plus un effet global, mais l'influence sélective sur les divers protons d'une molécule (pyridine, éthanol, etc.) : d'une part sur la largeur des raies (effet de relaxation), d'autre part sur leur position (effet d'écran).

Nous avons signalé précédemment ([1]) que des traces de chlorure de cuivre dans la pyridine, *élargissaient sélectivement* les raies des protons en α et γ-β. Nous avons développé cette observation en examinant quantitativement l'influence de l'introduction de $CuCl_2$, $CuCl_2\ 2H_2O$, $FeCl_2\ 4H_2O$, chlorures ferrique et chromique, et de $AlCl_3$, iode, acétate d'uranyle, nitrate d'uranyle, dans la pyridine, la 2-picoline et l'éthanol (Trüb-Tauber; 25 MHz; bandes latérales; repère interne cyclohexane). Deux phénomènes distincts sont observés : diminution du temps de relaxation [élargissement des raies ([2])]. Modification de l'effet d'écran (déplacement des raies).

Alors que $AlCl_3$, iode, acétate et nitrate d'uranyle ne changent guère la largeur des raies de la pyridine ou de l'éthanol, on observe un effet important des divers sels paramagnétiques cités plus haut.

1. Pyridine. — *Temps de relaxation.* — Comme nous l'avions observé qualitativement ([1]), la raie du proton en α est beaucoup plus sensible que les raies γ, β à la fixation de sels de cuivre sur l'atome d'azote de la pyridine.

La figure 1A précise quantitativement la variation considérable de largeur de la raie α, en fonction de la concentration en chlorure de cuivre,



alors que le groupe γ-β ne subit d'influence appréciable qu'aux concentrations supérieures à 0,05 N environ. Nous n'avons pas observé de différence marquée entre l'effet de $CuCl_2$ et celui de $CuCl_2$ $2H_2O$.

La figure 1A montre un résultat analogue pour $FeCl_2$ $4H_2O$, mais pour des concentrations plus élevées. Des courbes assez voisines ont été obtenues pour les chlorures ferrique et chromique.

Les mélanges de $CuCl_2$ $2H_2O$ et de 2-picoline donnent des courbes comparables à celles de la figure 1A.

Effet d'écran. — On sait ([3]) que, pour la pyridine pure, l'effet d'écran est particulièrement marqué en α. Comme on le voit sur la figure 1B, l'effet d'écran en α est accru (complexation) par l'introduction de chlorure ferrique ou de cobalt, au-delà de 0,01 N; pour le chlorure cuivrique l'observation n'est pas possible car la raie, trop élargie, a disparu.

2. Éthanol. — *Temps de relaxation.* — La fixation du sel de cuivre sur le groupement OH de C_2H_5OH produit un élargissement considérable de la raie OH, très fine (*fig.* 2 et 3A); l'effet sur CH_2 est plus faible, et plus

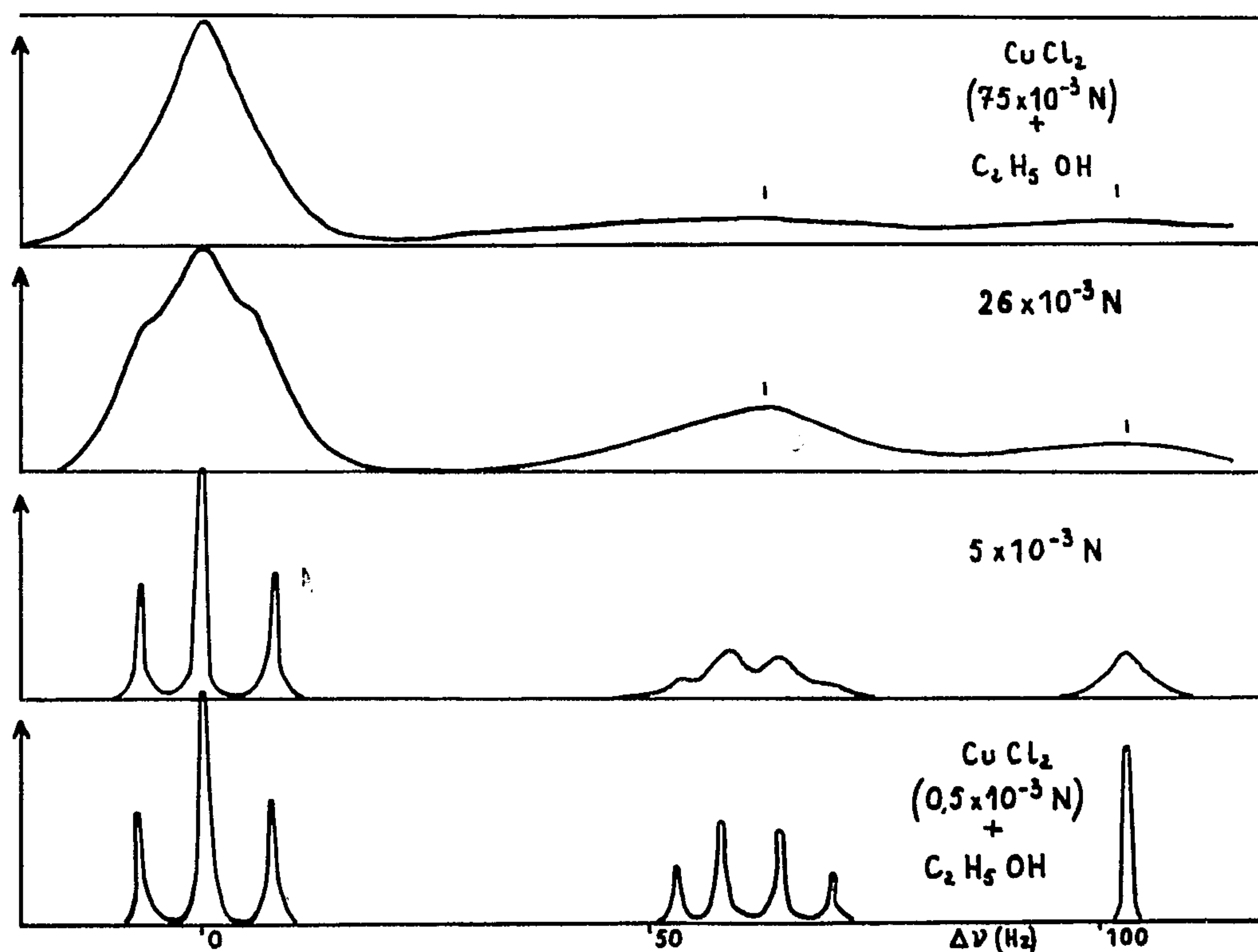
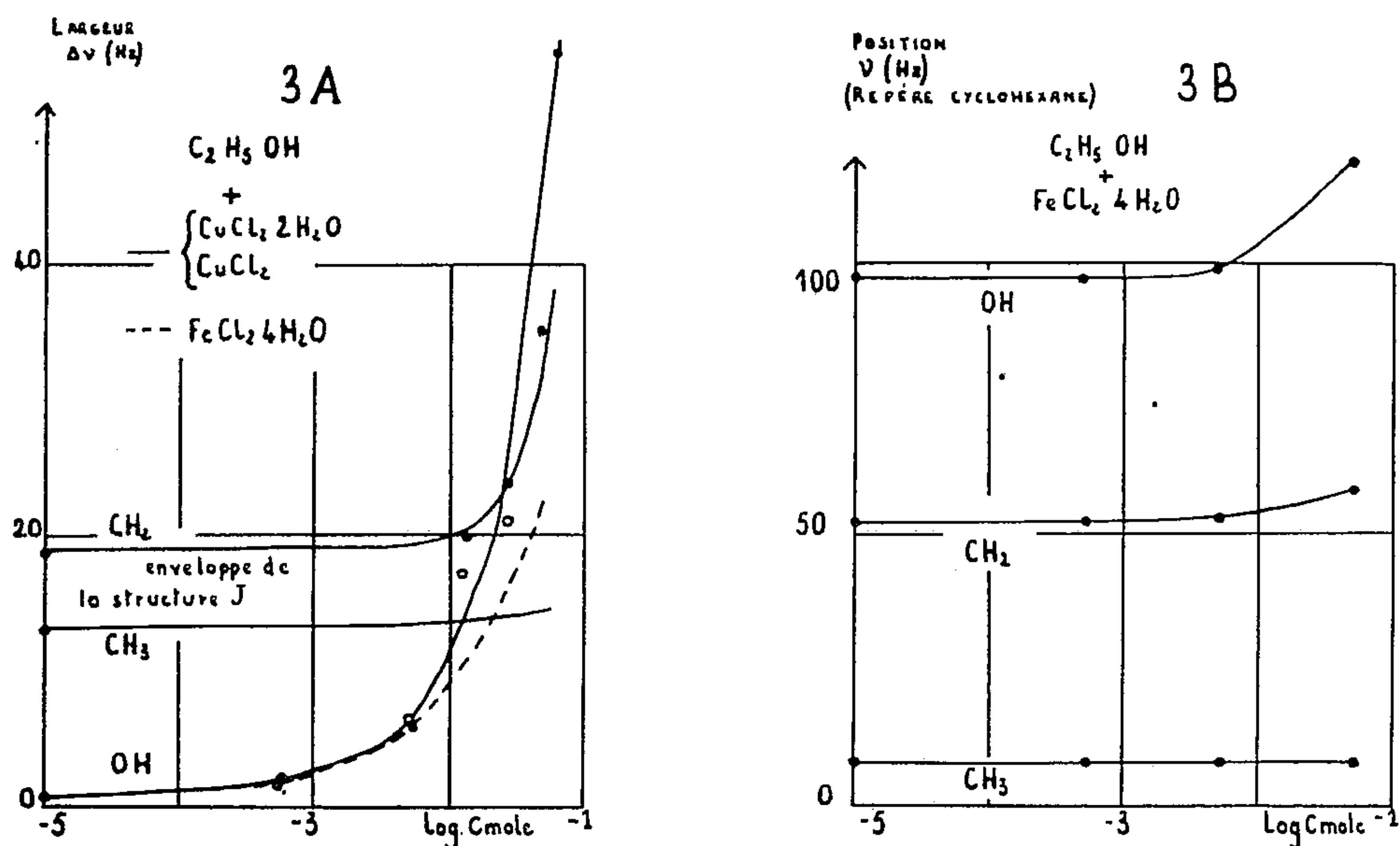


Fig. 2.

encore sur CH_3 (au fur et à mesure que la concentration en sel augmente, l'élargissement de la raie produit une disparition progressive de la structure J). Nous n'avons pas décelé de différence sensible dans l'action de $CuCl_2$ et de $CuCl_2$ $2H_2O$.

Le chlorure ferreux conduit à des résultats analogues (*fig.* 3A).

Effet d'écran. — La figure 3B montre le déplacement des raies (et surtout de OH) par introduction de $FeCl_2\ 4H_2O$.



([1]) *Arch. Sc. Genève*, 12, 1959, fasc. spécial (Colloque AMPERE), p. 207.

([2]) Pour la clarté des figures, nous donnons les largeurs des raies plutôt que les temps de relaxation.

([3]) Mme M. et M. R. Freymann, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 677.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Description d'un nouvel appareil de mesure des variations de susceptibilité magnétique.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, **Jean Duchène** et **Jean Baudet**, transmise par M. Paul Pascal.

Cet appareil a été particulièrement conçu pour étudier les variations de la susceptibilité magnétique d'une substance en fonction de la température et en atmosphère conditionnée.

La mesure de la variation de susceptibilité est ramenée à celle d'une force engendrée par une induction magnétique (méthode de Faraday).

L'appareil comprend essentiellement une spirale de métal ou de quartz, à laquelle est suspendue la substance. L'induction magnétique en agissant sur celle-ci modifie la longueur de la spirale dont la variation est enregistrée à l'aide d'un suiveur de déplacement.

Description de l'appareil. — L'appareil comprend essentiellement :

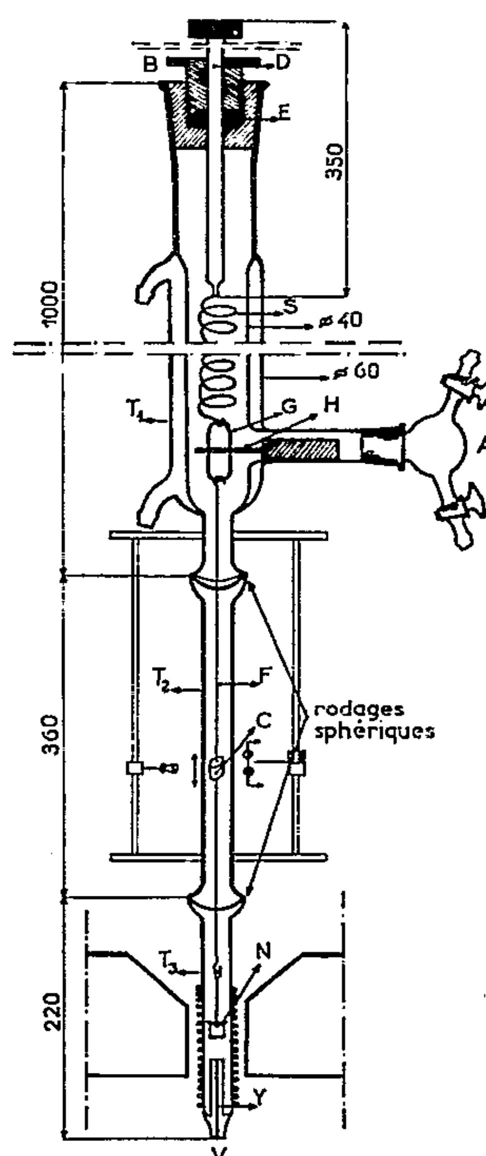
1. Un support vertical sur lequel est fixé par des attaches réglables un long tube de verre T divisé en trois parties. La partie supérieure T_1, de diamètre intérieur de l'ordre de 40 mm, est thermostatée et abrite la spirale S, la partie intermédiaire T_2 est prospectée par le suiveur de déplacement, la partie inférieure T_3, en quartz, protège l'échantillon étudié. Ce tube porte un bobinage et un capillaire Y pour le thermocouple V. Il peut être plongé dans un récipient de Klegecel contenant de l'azote liquide, ce qui permet d'obtenir des températures variant de 80 à 290° K en alimentant le bobinage en courant continu. Si l'on remplace le bain d'azote liquide par un réfrigérant à eau qui protège les pièces polaires, on peut alors obtenir des températures variant de 290 à 1300° K.

Ce dispositif permet donc de prospecter un large intervalle (80-1300° K) de température sans modifier la position du dispositif de mesure et sans toucher à l'échantillon. Celui-ci, contenu dans une nacelle N ou mis en pastille, est suspendu à la spirale par un fil de verre ou de quartz F qui porte un cache cylindrique C. L'orifice latéral A sert à conditionner l'atmosphère du tube (vide, gaz inerte, gaz devant entrer en réaction avec l'échantillon). L'orifice supérieur B permet d'introduire la spirale et de régler sa hauteur dans le tube T_1 grâce à la tige D mobile dans un presse-étoupe E. Le fil F est relié à la spirale S par l'intermédiaire d'un anneau elliptique G dans lequel peut entrer sans y toucher une fine tige métallique magnétique H, dont on verra le rôle ultérieurement, et qu'on peut escamoter à l'aide d'un aimant permanent.

2. Un suiveur de déplacement capable d'enregistrer les déplacements verticaux du cache C donc de l'échantillon. Ce suiveur de déplacement est décrit ailleurs [1], on en rappelle simplement le principe.

Un chariot se déplaçant verticalement sur deux tiges parallèles est équilibré par des contrepoids de telle sorte que sa position soit indifférente.

Il porte un dispositif optique éclairant deux photocellules montées en opposition. Si l'éclairement des cellules n'est pas le même, un courant continu prend naissance. Après amplification il asservit un moteur actionnant le chariot. Celui-ci se déplace alors jusqu'au moment où les deux cellules ont à nouveau le même éclairement, c'est-à-dire lorsque le cache les obscurcit également. Un potentiomètre est solidaire du moteur, sa tension est appliquée à un enregistreur. L'appareil permet de mesurer 1/100e de millimètre.



3. Un électroaimant classique monté sur un socle pouvant se déplacer verticalement. Son alimentation est stabilisée et la valeur de l'induction est indépendante du temps.

Principe de la mesure. — L'échantillon étant en place dans l'atmosphère convenable, on règle grâce à la tige D la position de la spirale S pour que la tige H soit au centre de l'anneau G. Son rôle est d'éviter la brusque remontée de la spirale en cas de rupture dans la partie inférieure, et de faciliter les manipulations sur la nacelle en limitant les oscillations de la spirale. Ce dispositif permet en outre de garder sensiblement constant le niveau de la nacelle dans le tube. Le suiveur de déplacement est convenablement étalonné. L'électroaimant est en position basse, c'est-à-dire que l'induction magnétique est pratiquement négligeable au niveau de la substance. L'ensemble est en équilibre. L'électroaimant est alors mis en mouvement. Il s'approche lentement de la nacelle qui subit une force engendrant un déplacement enregistré par le suiveur de déplacement.

Celui-ci passe par un maximum lorsque la substance est dans le plus grand gradient de champ (méthode de Faraday).

Dans ces conditions, la susceptibilité magnétique, à la température T est donnée par la formule $\chi = \lambda[\chi^0 - \varkappa_a^0/\rho^0] + \varkappa_a/\rho$ où χ, χ^0, $\varkappa_a$, $\varkappa_a^0$, ρ et ρ^0 sont respectivement, aux températures T et T_0, la susceptibilité spécifique de l'échantillon, la susceptibilité volumique du milieu ambiant et le poids volumique de l'échantillon. λ est le rapport des forces exercées sur l'échantillon aux températures T et T_0.

Si η et η_0 sont les déviations obtenues sur la coupelle vide, d et d_0 celles obtenues sur la coupelle pleine de l'échantillon, aux températures T et T_0, nous avons $\lambda = (d - \eta)/(d_0 - \eta_0)$. Dans le cas particulier où la mesure est faite dans le vide, la formule s'écrit

$$\chi = \lambda \chi^0$$

Performance. — La performance de l'appareil dépend directement de la spirale utilisée. Des spirales de quartz, utilisables sans trop de difficulté, ont des élongations de 1 mm.mg^{-1}. Cette sensibilité peut être nécessaire pour l'étude de très faibles variations de susceptibilité. Il est plus commode d'utiliser, parce que moins fragiles, des spirales d'élinvar d'élongation 0,2 mm.mg^{-1}. Dans ces conditions des variations de force de 5/100e de milligramme environ sont décelables. La précision $\Delta\chi/\chi$ dépend naturellement de la susceptibilité de l'échantillon.

Cet appareil a été utilisé en particulier pour étudier la variation thermique de carbones prégraphitiques [3] et de composés faiblement paramagnétiques [4]. Il est surtout adapté à la mesure des variations de susceptibilité mais c'est également un appareil utilisable pour la mesure des susceptibilités magnétiques. Il présente sur les autres appareils classiques l'avantage de permettre des mesures dans les milieux gazeux déterminés.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Cet appareil, conçu par J. Duchène et R. Desbard (2) a été réalisé dans les ateliers des laboratoires de Saint-Gobain (Brevet français n° 1.221.859).

(2) J. Duchène et R. Desbard, *Cat. 56e Exp. Soc. Fr. Phys.*, 1959, p. 109; J. Duchène, *IIIe Congrès international de la détergence*, Colloque, septembre 1960.

(3) A. Pacault, A. Marchand, P. Bothorel, J. Zanchetta, F. Boy, Cherville et Oberlin, *X^e réunion de la Société de Chimie-Physique*, Paris, juin 1960.

(4) J. Baudet, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la cinétique d'oxydation des alliages fer-soufre aux températures élevées dans des atmosphères d'hydrogène et de vapeur d'eau.* Note (*) de MM. **Christian de Beaulieu**, **Michel Cagnet** et **Jean Moreau**, transmise par M. Georges Chaudron.

La cinétique d'oxydation des alliages fer-soufre dans des atmosphères d'hydrogène et de vapeur d'eau présente une phase d'oxydation linéaire suivie d'une phase parabolique. On interprète l'oxydation linéaire par une réaction interfaciale limitée par l'adsorption chimique de l'oxygène sur l'oxyde.

Dans un travail récent, de Beaulieu et Cagnet (1) ont étudié l'enrichissement en impuretés métalliques (Cu, Co, Cr, W) et métalloïdiques (As, P, S) au voisinage de la limite de séparation du métal et de la couche d'oxyde lorsqu'un acier ou un alliage ferreux binaire est oxydé à haute température. Ils ont montré en particulier que le soufre des alliages fer-soufre s'accumule à l'interface métal-oxyde sous forme de cristaux de sulfure de fer. L'étude de la cinétique d'oxydation de ces alliages fait l'objet de la présente Note.

Les essais ont été effectués sur du fer électrolytique contenant comme principales additions 0,021 % de soufre et 0,067 % de carbone. Les échantillons de forme cylindrique ($h = 10$ mm et $\varnothing = 12$ mm) sont tout d'abord recouverts d'une couche de chrome de 30 à 40 μ d'épaisseur à l'exception de l'une des bases qui, polie spéculairement, est soumise à la réaction. Ils sont ensuite oxydés dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau de compositions appropriées, réalisés en utilisant un appareil similaire à celui décrit par Chaudron et Collongues (2) de façon à obtenir des pellicules compactes exclusivement constituées de protoxyde de fer FeO. Nous nous sommes assurés d'une part que la durée nécessaire à la mise en température était identique pour tous les échantillons, de l'ordre de 15 mn et d'autre part que la ségrégation thermique de la vapeur d'eau dans l'atmosphère était inexistante à partir d'un certain débit. L'augmentation de poids de l'échantillon, qui résulte de la quantité d'oxygène fixé sur la surface métallique libre au cours d'un maintien isotherme, permet de calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde FeO; ces valeurs sont d'ailleurs en parfait accord avec celles mesurées au microscope sur coupe polie.

La figure 1 se rapporte aux variations de l'épaisseur de la couche d'oxyde FeO en fonction de la durée de réaction, obtenues à 800° C, dans des atmosphères d'hydrogène et de vapeur d'eau dont les compositions étaient définies par le rapport $P_{H_2O}/(P_{H_2O} + P_{H_2})$. Trois séries d'essais ont été effectuées respectivement avec 38,4, 57,6 et 70 % d'eau, deux essais supplémentaires avec 47,4 et 64,4 %. On a adopté pour l'ensemble une vitesse constante de passage des gaz égale à 2 cm/s.

Un examen attentif de ces courbes montre que, dans une atmosphère de pouvoir oxydant déterminé, la croissance de la pellicule d'oxyde obéit

tout d'abord à une loi linéaire : e (en μ) $= k_l t$ (en heures), puis à une loi parabolique d'équation : $e = k_p(\sqrt{t} - \sqrt{t_0})$ où k_l, k_p et t_0 sont des constantes; cette dernière loi s'établit à partir d'une durée critique t_c pour laquelle la droite et la parabole sont tangentes. A titre d'exemple, l'oxydation de cet alliage à 800° C dans une atmosphère (H_2/H_2O) contenant 57,6 % d'eau peut être représentée par la succession des deux lois d'équations e (μ) $= 6{,}5\ t$ (h), pour le tronçon à loi linéaire et

$$2{,}35.10^{-4}e^2 + 7{,}5.10^{-2}e = t - 6$$

pour le tronçon à loi parabolique. Le passage d'une loi à une autre s'établirait lorsque la pellicule atteint 130 μ d'épaisseur, soit après 20 h de réaction.

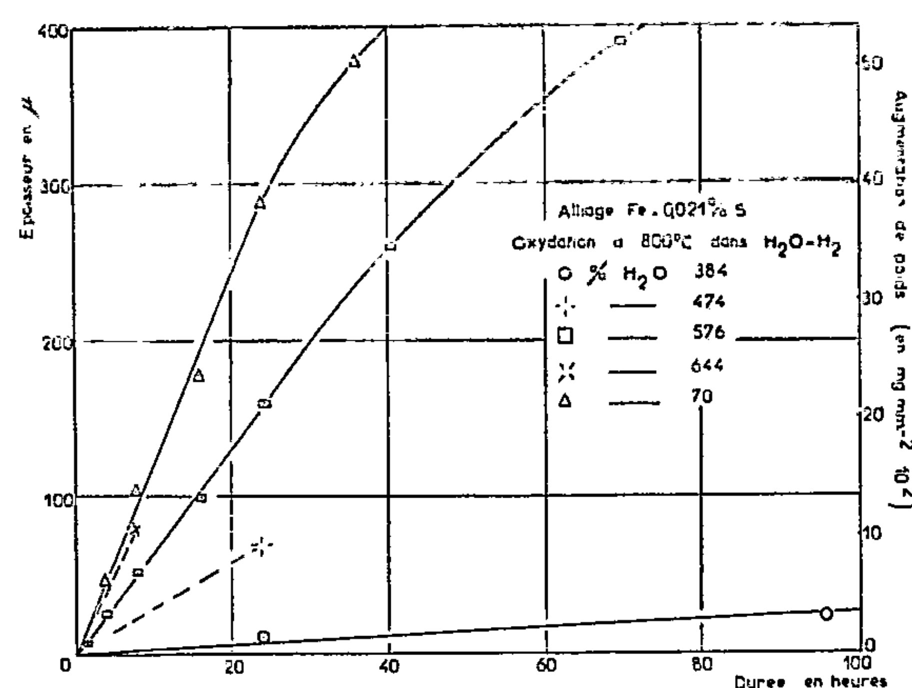


Fig. 1.

A quel mécanisme correspond la phase linéaire de l'oxydation ? Pour répondre à cette question, nous nous inspirerons des travaux de Fuller [3] qui a fait des remarques similaires aux nôtres lors de l'oxydation du fer dans la vapeur d'eau entre 700 et 1250° C; cet auteur admet que la réaction est régie par la diffusion du fer, tout en maintenant un rapport $\Delta c/e$ constant (Δc, différence des concentrations aux limites d'une pellicule d'épaisseur e).

Quelques remarques complémentaires permettent d'expliquer cette cinétique :

1° On aurait pu penser que le soufre présent dans l'alliage risquerait de perturber la cinétique, par exemple en freinant le passage des ions Fe^{2+} à l'interface métal-oxyde. Il n'en est rien, car des essais comparatifs, effectués sur du fer raffiné (0,0077 % O_2, 0,014 % Ni) dans une atmosphère ($H_2 + H_2O$) à 70 % d'eau et à la température de 800° C présentent la même succession de phénomènes et une bonne concordance des épaisseurs comme le montre le tableau suivant :

Durée d'oxydation.....	5 h.	16 h 15 mn.	24 h.
eFeO sur fer (μ).............	75	200	290
eFeO sur fer—S (μ)..........	85	205	300

L'absence d'influence d'une accumulation de soufre à l'interface métal-oxyde — accumulation pourtant importante [*cf.* ([1])] — montre que la cinétique d'oxydation n'est pas gouvernée par des réactions à cette interface.

2° La diffusion du fer reste toujours très importante. En effet les pellicules sont constituées exclusivement de protoxyde de fer, même lorsque la magnétite est susceptible de se former dans les conditions d'équilibre. A ce sujet, l'oxydation d'une plaquette de fer à 800° C dans un mélange ($H_2 + H_2O$) à 70 % de vapeur d'eau ne conduit à une lame de Fe_3O_4 qu'après oxydation totale du métal en FeO.

3° La vitesse d'oxydation du fer et des alliages fer-soufre dans la phase linéaire, est une fonction de la concentration en vapeur d'eau de l'atmosphère ou, ce qui revient au même, de la pression d'oxygène équivalente à la dissociation de l'eau à cette température (*fig.* 2).

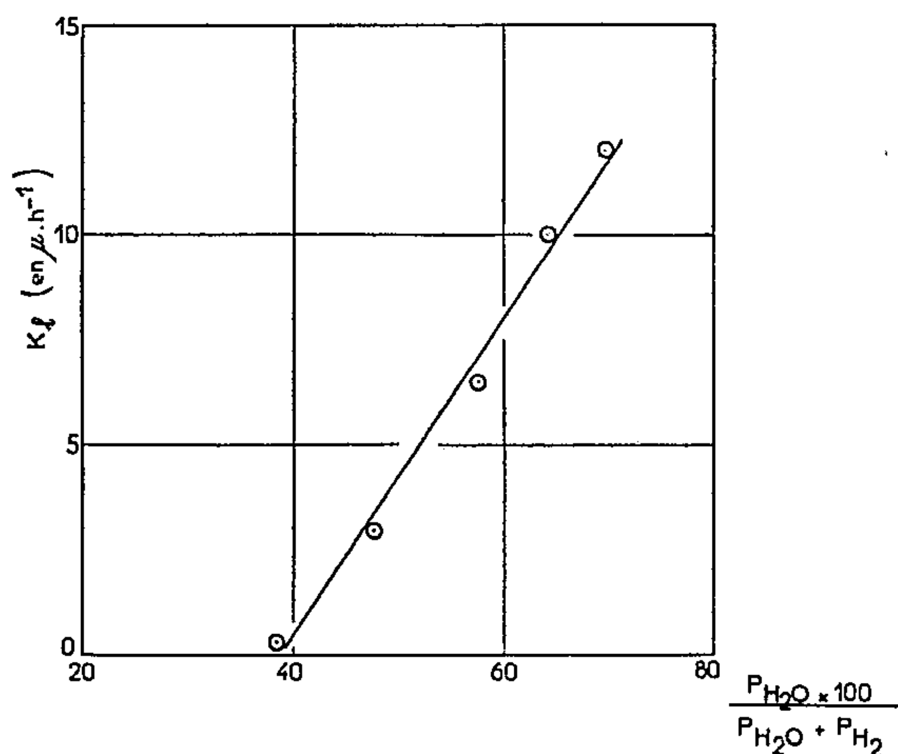


Fig. 2.

Le rapprochement de ces observations permet de conclure que, jusqu'à une certaine épaisseur de la pellicule d'oxyde FeO (correspondant à la durée critique t_c signalée précédemment) le processus régulateur est essentiellement une réaction à l'interface externe FeO-atmosphère. Par suite de la diffusion élevée des ions Fe^{2+}, la vitesse est déterminée par la concentration en vapeur d'eau de l'atmosphère et par l'adsorption chimique de l'oxygène sur l'oxyde déjà présent. Pour des durées supérieures à t_c la croissance devient limitée par la diffusion du fer et se poursuit suivant la loi parabolique classique.

(*) Séance du 23 mai 1960.

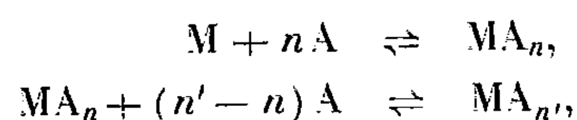
([1]) C. de Beaulieu et M. Cagnet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 539.
([2]) G. Chaudron et R. Collongues, *Rev. Mét.*, 48, 1951, p. 917.
([3]) D. R. Fuller-Brain, *Thèse*, Paris, 1958.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Détermination graphique de la formule et des constantes d'équilibre de complexes imparfaits appliquée au cas de deux complexes.* Note (*) de Mlle **Yvette Wormser**, transmise par M. Paul Pascal.

Dans un Mémoire antérieur [1] on a montré que les complexes successifs, dont Bjerrum postule l'existence pour interpréter les courbes obtenues par sa méthode de la fonction de formation [2], ne se forment pas nécessairement tous; des réactions moins nombreuses permettent souvent une interprétation correcte de la fonction de formation. Une méthode de détermination graphique ayant été proposée dans ce Mémoire pour rendre compte des réactions, il m'a paru utile de la développer plus en détail dans le cas où il se forme deux complexes, et de montrer son utilisation au calcul des constantes d'équilibre de ces deux complexes.

Les deux réactions pouvant se produire sont



$$M + nA \rightleftharpoons MA_n,$$
$$MA_n + (n' - n)A \rightleftharpoons MA_{n'},$$

M étant l'atome métallique, et A le « ligand », qui peut être soit un anion, soit une molécule neutre.

Les constantes d'équilibre correspondantes sont

$$K = \frac{Z}{MA^n}, \qquad K' = \frac{Z'}{ZA^{n'-n}},$$

en appelant A la concentration du « ligand » libre, M celle de l'ion métallique libre, et Z et Z' les concentrations des deux complexes.

La concentration totale du métal est

$$C = M + Z + Z'.$$

La fonction de formation $\bar{n}$ correspond au nombre moyen de molécules de « ligand » liées par atome métallique :

$$\bar{n} = \frac{nZ + n'Z'}{C}.$$

En éliminant Z et Z' dans cette équation, on obtient

$$(1) \qquad \bar{n} = \frac{n + n'K'A^{n'-n}}{\frac{1}{KA^n} + 1 + K'A^{n'-n}}.$$

Examinons la fonction de formation $\bar{n} = f(\log A)$ correspondant à un système de deux complexes donnés MA_{n_1} et $MA_{n'_1}$ c'est-à-dire à des valeurs définies n_1 et n'_1 de n et n'.

Nous allons montrer que si l'on a un réseau de courbes de fonctions de formation correspondant à une valeur donnée K_0 de K et à différentes

valeurs $K'_0 = rK_0$, r étant un nombre positif quelconque, toute courbe de fonction de formation relative au système chimique MA_{n_1}, $MA_{n'_1}$ peut être amenée en coïncidence avec une des courbes de ce réseau, moyennant un déplacement le long de l'axe des abscisses.

En effet soit $\bar{n}_0$ une valeur de $\bar{n}$ pour laquelle la courbe C_0 du réseau, correspondant aux constantes K_0 et $K'_0 = rK_0$ a pour abscisse log A_0.

En appliquant l'équation (1) on peut écrire

$$(2) \qquad \bar{n}_0 = \frac{n_1 + n'_1 r K_0 A_0^{n'_1 - n_1}}{\frac{1}{K_0 A_0^{n_1}} + 1 + r K_0 A_0^{n'_1 - n_1}}.$$

Considérons une courbe C_1 relative au même système chimique MA_{n_1}, $MA_{n'_1}$, correspondant à des constantes K_1 et K'_1; appelons log A_1 son abscisse pour $\bar{n} = \bar{n}_0$. On a ici

$$(3) \qquad \bar{n}_0 = \frac{n_1 + n'_1 K'_1 A_1^{n'_1 - n_1}}{\frac{1}{K_1 A_1^{n_1}} + 1 + K'_1 A^{n'_1 - n_1}}.$$

Posons

$$\log A_1 - \log A_0 = \log a \qquad \text{ou} \qquad A_1 = a A_0.$$

Les équations (2) et (3) s'écrivent alors

$$\frac{n_1 + n'_1 r K_0 A_0^{n'_1 - n_1}}{\frac{1}{K_0 A_0^{n_1}} + 1 + r K_0 A_0^{n'_1 - n_1}} = \frac{n_1 + n'_1 K'_1 (a A_0)^{n'_1 - n_1}}{\frac{1}{K_1 (a A_0)^{n_1}} + 1 + K'_1 (a A_0)^{n'_1 - n_1}}.$$

Les deux courbes C_0 et C_1 seront confondues, pour un déplacement de log a de la courbe C_0 le long de l'axe des abscisses si cette équation est vérifiée quel que soit A_0, c'est-à-dire si l'on a

$$(4) \qquad a = \left(\frac{K_0}{K_1}\right)^{\frac{1}{n_1}}, \qquad r = \frac{K'_1}{K_0} a^{n'_1 - n_1}.$$

Pour n'importe quelle valeur de K_1 et de K'_1, il est possible de trouver les valeurs de a et de r qui vérifient ces équations, quelle que soit la valeur choisie pour K_0, ce qui démontre que le réseau de courbes correspondant à K_0 et $K'_0 = rK_0$ envisagé ci-dessus, en glissant le long de l'axe des abscisses, représente toutes les fonctions de formation relatives au même système chimique.

La comparaison d'une courbe relative à une fonction de formation expérimentale avec un réseau de courbes relatif à un système MA_n, $MA_{n'}$ permet de contrôler si l'hypothèse de l'existence de deux complexes de cette forme peut être admise.

On voit qu'il est nécessaire de posséder, pour chaque système de réactions à éprouver, un réseau de courbes qui permettent la comparaison avec la courbe expérimentale. En fait on ne rencontre pas de réactions corres-

pondant à des valeurs de n ou de $n'-n$ supérieures à 2, d'où un nombre limité de réseaux à construire, qui sont pratiquement les suivants :

Système	MA, MA_2 :	$n=1$,	$n'=2$;
»	MA, MA_3 :	$n=1$,	$n'=3$;
»	MA_2, MA_3 :	$n=2$,	$n'=3$;
»	MA_2, MA_4 :	$n=2$,	$n'=4$.

Ces réseaux se construisent à partir de l'équation (1), en remplaçant n et n' par leur valeur, pour une valeur quelconque de K et pour différentes valeurs de r; il est commode de choisir $K=1$; on a alors $K'=r$ et l'équation devient

$$\bar{n}=\frac{n+n'rA^{n'-n}}{\frac{1}{A_n}+1+rA^{n'-n}}.$$

On construit aisément à partir de cette équation un réseau de courbes $\bar{n}=f(\log A)$ correspondant à différentes valeurs de r, pour chacun des systèmes envisagés.

On constate en comparant les réseaux correspondant aux différents systèmes qu'ils sont assez dissemblables pour qu'il soit possible de distinguer sans ambiguïté les différents systèmes de réactions chimiques, pourvu que les conditions expérimentales aient permis de déterminer la fonction de formation pour les valeurs extrêmes de $\bar{n}$.

Pour étudier une réaction dont on a déterminé la fonction de formation, on recherche par déplacement des réseaux sur l'axe des abscisses si l'on peut observer la coïncidence de cette fonction avec une courbe d'un des réseaux; si une coïncidence existe avec le système correspondant aux valeurs n_1 et n'_1 de n et n', on note la valeur de log a correspondant au déplacement, et de r de la courbe du réseau, d'où le calcul des constantes à partir des équations (4) en remplaçant K par sa valeur 1 :

$$K_1=\frac{1}{a^{n_1}}, \qquad K'_1=\frac{r}{a^{n'_1-n_1}}.$$

S'il n'est possible d'obtenir une coïncidence correcte pour aucun des réseaux, on peut en déduire qu'il est nécessaire de faire appel à l'existence d'un plus grand nombre de complexes pour interpréter la réaction; dans ce cas on peut parfois encore appliquer cette méthode à l'examen de la forme des deux premiers complexes; le calcul développé ci-dessus reste en effet valable à condition que la stabilité des complexes suivants soit assez faible pour ne pas déformer la courbe dans la zone examinée.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Y. Wormser, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 387.

(2) J. Bjerrum, *Metalammine formation in aqueous solution*, Copenhague, 1941.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène initiée par le n-butyl-lithium dans le benzène.* Note de MM. **Jean Minoux** et **Jean Marchal**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'étude cinétique de la polymérisation de l'isoprène initiée par le *n*-butyl-lithium dans le benzène montre que les centres actifs dans ce type de polymérisations sont les organolithiens non associés présents dans le milieu réactionnel.

La polymérisation de l'isoprène initiée dans les hydrocarbures par les organolithiens donne un polyisoprène constitué essentiellement par des motifs monomères additionnés en 1.4-cis. Afin d'obtenir des renseignements sur cette stéréospécificité, nous avons étudié la polymérisation de l'isoprène, initiée par le *n*-butyl-lithium dans le benzène, en suivant plus particulièrement la vitesse initiale de polymérisation V_0 en fonction des concentrations initiales en monomère M_0 et en catalyseur C_0. Le *n*-butyl-lithium a été préparé dans le benzène par la méthode de Ziegler ([1]). Les polymérisations ont été réalisées sous pression d'argon dans des récipients en pyrex, fermés par des robinets en acier inoxydable, agités dans une étuve maintenue à 30°C. Nous avons effectué trois séries d'expériences en donnant à la concentration initiale en monomère M_0 les valeurs 0,56, 1,07 et 1,67 mole/l et en utilisant des concentrations initiales en catalyseur C_0 au plus égales à 35.10^{-3} mole/l.

Les valeurs de C_0 ont été déterminées par la méthode de Gilmann ([2]).

Pour étudier la vitesse de polymérisation, des prélèvements de 5 ml ont été effectués régulièrement au cours de chaque expérience. La réaction était arrêtée dans ces prélèvements par addition de méthanol qui réagit avec les organolithiens pour donner du méthanolate de lithium. Le poids d'extrait sec d'un prélèvement est égal au poids du polyisoprène formé augmenté d'un poids relativement faible de méthanolate de lithium constant avec C_0. La courbe, qui donne en fonction du temps pour chaque expérience, définie par C_0 et M_0, le rapport du poids des extraits secs au poids de l'isoprène contenu dans 5 ml de solution initiale, représente par conséquent, à une translation près suivant l'axe des ordonnées, la variation du taux de conversion en fonction du temps. La valeur de la pente initiale P_0 de cette courbe est égale à la vitesse initiale de polymérisation V_0 divisée par M_0.

L'ensemble des valeurs P_0, que nous avons ainsi déterminées permet de tracer finalement les courbes de la figure 1, qui représentent la variation de P_0 en fonction de C_0 pour chacune des trois valeurs de M_0 utilisées. L'examen de ce réseau de courbes montre qu'au-dessous d'une certaine valeur de C_0 indépendante de M_0, P_0 est sensiblement proportionnel à C_0

et qu'au-dessus de cette valeur P_0 varie très peu avec C_0. Cette valeur critique de C_0 est voisine de 4.10^{-3} mole/l.

Les variations de P_0 avec M_0 sont précisées par la figure 2. Nous nous bornerons à constater ici les points suivants : pour les faibles valeurs de C_0 l'ordre de la réaction de polymérisation par rapport au monomère est pratiquement égal à 1; pour les valeurs plus élevées de C_0 l'ordre de la réaction tend vers 1 quand M_0 tend vers zéro mais il croît quand M_0 augmente.

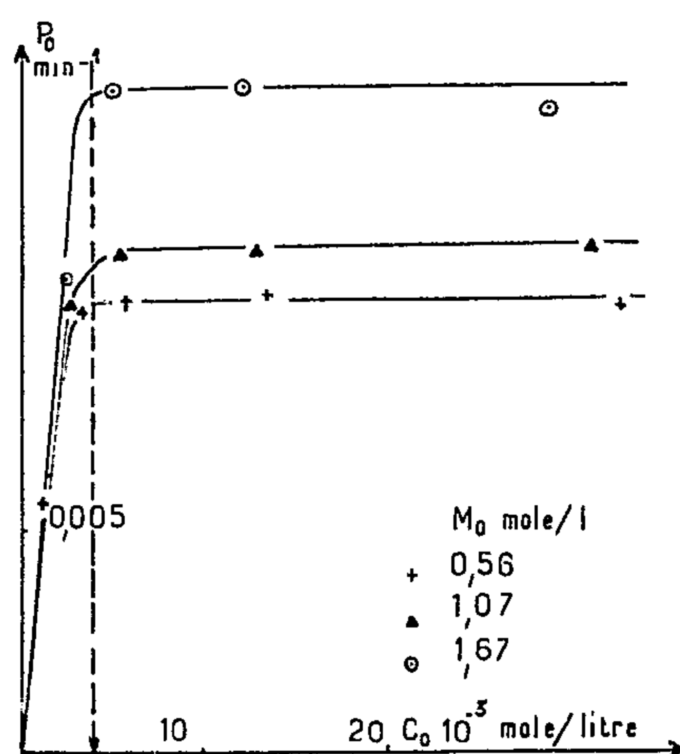


Figure 1

P_0 fonction de C_0 à M_0 constant

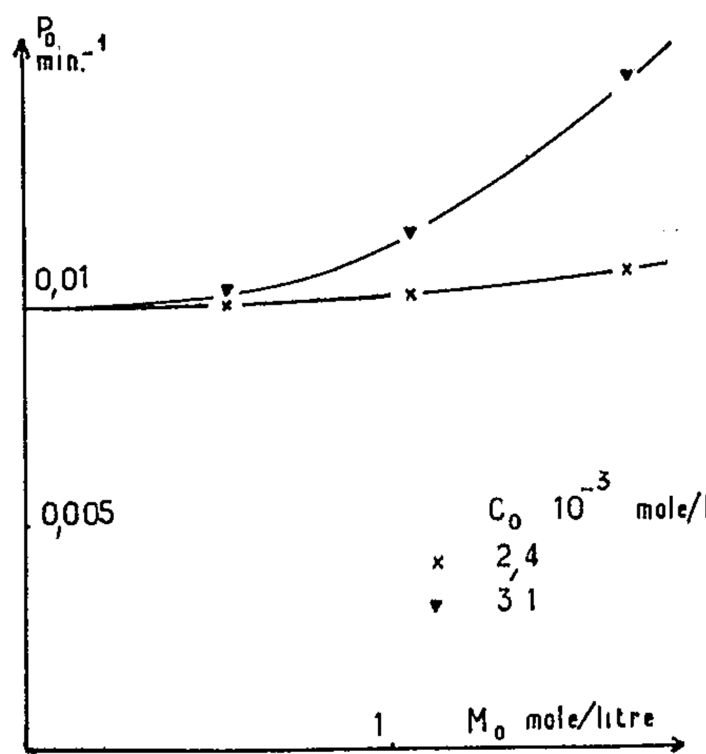


Figure 2

P_0 fonction de M_0 à C_0 constant

Discussion. — La loi de variation de la vitesse initiale de polymérisation V_0 avec C_0 peut être expliquée en tenant compte des possibilités d'association des organolithiens présents dans les solutions : *n*-butyllithium et chaînes en croissance. En effet, si nous appelons C_0 la concentration totale de ces organolithiens, x la concentration des organolithiens non associés et K la constante d'équilibre entre les organolithiens non associés et les complexes de m molécules qu'ils peuvent former, la loi d'action de masse s'écrit

$$\frac{x^m}{\frac{C_0 - x}{m}} = K \qquad \text{ou encore} \quad C_0 = \frac{m x^m}{K} + x.$$

Comme la valeur de m est assez élevée ([3]), de l'ordre de 7, la seconde relation permet de voir facilement que x est équivalent à C_0 pour les faibles valeurs de C_0 et que x varie peu avec C_0 pour les valeurs plus élevées de C_0. Nous remarquons que cette loi de variation de x avec C_0 est analogue à celle de V_0 avec C_0. Comme V_0 est proportionnelle au nombre de centres actifs, il apparaît ainsi que les organolithiens non associés présents dans la solution constituent ces centres actifs.

Cette conclusion est confirmée par les résultats analogues obtenus

séparément par Welch [4] et Tobolsky [5] en polymérisant le styrolène dans les mêmes conditions. Welch a montré en particulier qu'il est possible de superposer la courbe théorique représentant la variation de x en fonction de C_0 à la courbe expérimentale représentant P_0 en fonction de C_0 en donnant à m la valeur citée ci-dessus et en choisissant une valeur convenable de K. La valeur critique de C_0 trouvée par Welch est 20.10^{-3} mole/l tandis que celle de Tobolsky est égale à $4,2.10^{-3}$ mole/l donc très voisine de la nôtre. Cette différence provient peut-être du fait que, pour déterminer C_0, Welch a supposé que le degré moyen de polymérisation au temps t calculé à partir de la viscosité intrinsèque du polymère formé est égal à $(M_0 - M_t)/C_0$ alors que Tobolsky, comme nous, a déterminé directement C_0 par la méthode de Gilmann. Ainsi, le caractère stéréospécifique de la polymérisation de l'isoprène ne peut pas être expliqué par l'action des complexes d'association des organolithiens, complexes qui pourraient intervenir soit, d'après Patat [6] par la nature particulière de leurs liaisons carbone-lithium, soit, d'après Tobolsky [7] par l'effet d'encombrement stérique qu'ils pourraient créer à l'extrémité des chaînes en croissance.

Nos résultats impliquent en outre que le milieu est homogène. Des mesures de la répartition angulaire de la lumière diffusée par les solutions en cours de polymérisation ne nous ont effectivement pas permis de mettre en évidence une hétérogénéité quelconque du milieu. Pour opérer dans de bonnes conditions, les cellules de mesure ont été conçues pour être remplies par filtration directe sous vide à travers une membrane « Millipore » (porosité, 0,35 μ). La stéréospécificité de la polymérisation n'est donc pas liée à une hétérogénéité du milieu contrairement à ce que Tobolsky avait initialement proposé [8].

Notons pour conclure qu'une explication de la stéréospécificité de la polymérisation de l'isoprène initiée par les organolithiens dans les hydrocarbures compatible avec nos résultats est donnée par Stearn et Forman [9]. D'après ces auteurs, la tendance à l'hybridation des orbitales électroniques de l'atome de lithium permettrait la formation intermédiaire d'un complexe cyclique entre une molécule d'isoprène en configuration cis et une molécule d'organolithien au niveau de la liaison C—Li.

(1) K. Ziegler, *Ann. Chem.*, 479, 1930, p. 135.
(2) H. Gilmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1515.
(3) T. L. Brown et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1858.
(4) F. J. Welch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1345.
(5) A. V. Tobolsky, *J. Poly. Sc.*, 128, 1959, p. 259.
(6) F. Patat, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 496-500.
(7) A. V. Tobolsky, *J. Poly. Sc.*, 40, 1959, p. 73.
(8) A. V. Tobolsky, *J. Poly. Sc.*, 25, 1957, p. 245.
(9) R. S. Stearn et L. E. Forman, *J. Poly. Sc.*, 41, 1959, p. 381.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de copolymères séquencés : styrolène-méthacrylate de méthyle, styrolène-acrylonitrile et méthacrylate de méthyle-acrylonitrile.* Note (*) de MM. **Georges Champetier**, **Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La préparation de polystyrolène et de polyméthacrylate de méthyle ayant en bouts de chaînes des fonctions carbanioniques actives a permis d'effectuer la synthèse de copolymères séquencés. Le rendement est élevé dans le cas du système polystyrolène-méthacrylate de méthyle. Il est abaissé par des réactions de terminaison de chaînes pour les systèmes polystyrolène-acrylonitrile et polyméthacrylate de méthyle-acrylonitrile.

Swarc a indiqué une nouvelle méthode de synthèse de copolymères séquencés —A—A—A—A— — —A—B—B—B— — —B— utilisant des initiateurs anioniques. Des copolymères styrolène-isoprène ([1]), styrolène-méthacrylate de méthyle ([2]), styrolène-oxyde d'éthylène ([3]) ont été ainsi préparés. Contrairement à ce qui avait été obtenu antérieurement, cette méthode permet, en principe, d'obtenir des copolymères dont le nombre et la longueur des séquences sont parfaitement définis. Elle présente donc un grand intérêt pour les études sur les relations entre la structure et les propriétés des copolymères séquencés.

La polymérisation du styrolène est amorcée par du naphtalène-sodium en solution dans le tétrahydrofuranne. Il se forme un polystyrolène isomoléculaire, dit « vivant » parce que les extrémités des chaînes macromoléculaires restent terminées par des groupements carbanions actifs permettant, par addition d'une nouvelle quantité de styrolène, l'accroissement du degré de polymérisation. Au lieu de styrolène, il est possible d'ajouter un second monomère, dont les molécules se fixent sur les chaînes existantes et donnent naissance à un copolymère séquencé.

Toutefois cette méthode ne peut donner de résultats satisfaisants que si les réactifs sont d'une extrême pureté. Au cas contraire, chaque molécule d'impureté réactive (eau, oxygène, etc.) désactive une chaîne macromoléculaire, ce qui provoque à la fois la diminution du rendement en copolymère et la formation d'un système polymoléculaire. Il est, en outre, nécessaire de choisir convenablement le couple de monomères et l'ordre de leur addition, car la formation de la séquence du second monomère doit pouvoir être amorcée par les carbanions terminant la séquence du premier. Des additions successives des deux monomères donnant une suite de séquences ne peuvent se produire que dans le cas particulier où chacun des deux types d'anions est capable d'amorcer la fixation de l'autre monomère. Enfin, pour que le rendement global en homopolymères et copolymères soit quantitatif, il faut qu'il n'y ait pas de réactions de terminaison des chaînes ou de réactions de transfert au monomère.

Dans ce qui suit, les monomères ont été purifiés par plusieurs distil-

lations sous vide poussé, sur des films de sodium et sur des hydrures métalliques. Le solvant a été purifié par distillation sur naphtalène-sodium. Tous les réactifs ont été introduits sous atmosphère de vapeurs du solvant dans un appareil à joints soigneusement rôdés, exempt de robinets, préalablement dégazé sous vide et pourvu d'un agitateur magnétique.

Copolymères séquencés styrolène-méthacrylate de méthyle. — De tels copolymères ont déjà été préparés par Swarc, mais il n'avait pas pu obtenir la polymérisation complète du méthacrylate de méthyle. Il avait attribué ce fait à une réaction de terminaison due aux groupements esters. En améliorant progressivement les purifications des monomères nous avons pu obtenir un rendement quantitatif en polymères, ce qui n'est pas surprenant car, ainsi qu'il sera indiqué plus loin, le polyméthacrylate de méthyle formé est lui-même un « polymère vivant ».

Une solution de $0{,}5.10^{-4}$ mole de naphtalène-sodium dans 7 ml de tétrahydrofuranne est ajoutée à une solution de 5,9 g de styrolène dans 160 ml du même solvant en maintenant la température à — 70°. La polymérisation terminée, on introduit 6,6 g de méthacrylate de méthyle. Après 1 h de réaction à — 70° la réaction est arrêtée par addition de méthanol. Rendement global en homopolymères et copolymères : 100 %.

Le copolymère séquencé a été isolé par extraction sélective. Mais nous avons remarqué que le polystyrolène et le polyméthacrylate de méthyle formés dans ces conditions ne sont pas entièrement solubles respectivement dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile, solvants utilisés par Swarc. Le polystyrolène (19 %) a été extrait par le sulfure de carbone et le polyméthacrylate de méthyle (10 %) par le diméthylsulfoxyde. Rendement en copolymère séquencé : 71 %. Composition : styrolène, 46,5 %; méthacrylate de méthyle, 53,5 %. Le copolymère préparé par Swarc à partir de proportions équimoléculaires des monomères contenait 80 % de styrolène.

La formation du polyméthacrylate de méthyle en quantité notable (10 %) doit être attribuée à la présence de naphtalène-sodium restant en fin de polymérisation du styrolène, soit qu'il en demeure une partie sur les parois de l'appareil, soit, plus probablement, qu'il subsiste en solution, par suite d'un équilibre dans la réaction de transfert électronique de l'initiateur au monomère.

Copolymères séquencés styrolène-acrylonitrile. — L'homopolymérisation de l'acrylonitrile amorcée par le naphtalène-sodium en faible concentration n'est pas totale par suite, vraisemblablement, d'une réaction des anions terminaux avec les groupements nitrile. Des copolymères séquencés peuvent être obtenus cependant, mais le rendement global en polymère n'est pas quantitatif.

Une solution de $1{,}2.10^{-4}$ mole de naphtalène-sodium dans 13 ml de tétrahydrofuranne est ajoutée à une solution de 8,1 g de styrolène dans 120 ml du même solvant en maintenant à — 70°. La polymérisation

terminée, on ajoute 7,5 g d'acrylonitrile et on laisse la réaction se poursuivre durant 1 h 30. Rdt 62 %.

Le copolymère séquencé est isolé par extraction sélective du polystyrène au benzène, et du polyacrylonitrile au diméthylsulfoxyde. Les copolymères séquencés sont d'ailleurs en partie solubles dans ces solvants. Le copolymère séquencé obtenu est très légèrement jaune. Composition : styrolène, 79,1 %; acrylonitrile, 20,9 %.

Copolymères séquencés méthacrylate de méthyle-acrylonitrile. — Comme précédemment, la réaction des anions « vivants » avec les fonctions nitrile ne permet pas d'obtenir de bons rendements en copolymères séquencés. Toutefois l'existence de « polymères vivants » du méthacrylate de méthyle est indiquée par la formation de ces copolymères séquencés. Une solution de $0,7.10^{-4}$ mole de naphtalène-sodium dans 14 ml de tétrahydrofuranne est ajoutée à une solution de 6,1 g de méthacrylate de méthyle dans le même solvant à — 70°. Après 2 h 30 de réaction on ajoute 5,6 g d'acrylonitrile. Le mélange réactionnel se trouble après 10 mn. La polymérisation est achevée en 1 h 30. Rendement global en polymère : 58 %.

L'isolement des copolymères séquencés est difficile, car nous n'avons pas trouvé de solvant du polyacrylonitrile qui ne dissolve pas le polyméthacrylate de méthyle. Le polyméthacrylate de méthyle est extrait par l'acétate d'éthyle. Les copolymères séquencés sont ensuite extraits du résidu par l'acétone à chaud. Mais une partie des copolymères séquencés ayant été dissoute par l'acétate d'éthyle, le rendement en copolymère isolé à l'état pur est très faible. Composition du copolymère séquencé extrait : méthacrylate de méthyle, 57 %; acrylonitrile, 43 %.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) M. SWARC, M. LEVY et R. MILKOVITCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2656.

(2) M. SWARC et A. REMBAUM, *J. Polym. Sc.*, 22, 1956, p. 189; M. LENG et P. REMPP, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2720.

(3) D. H. RICHARDS et M. SWARC, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1959, p. 1644.

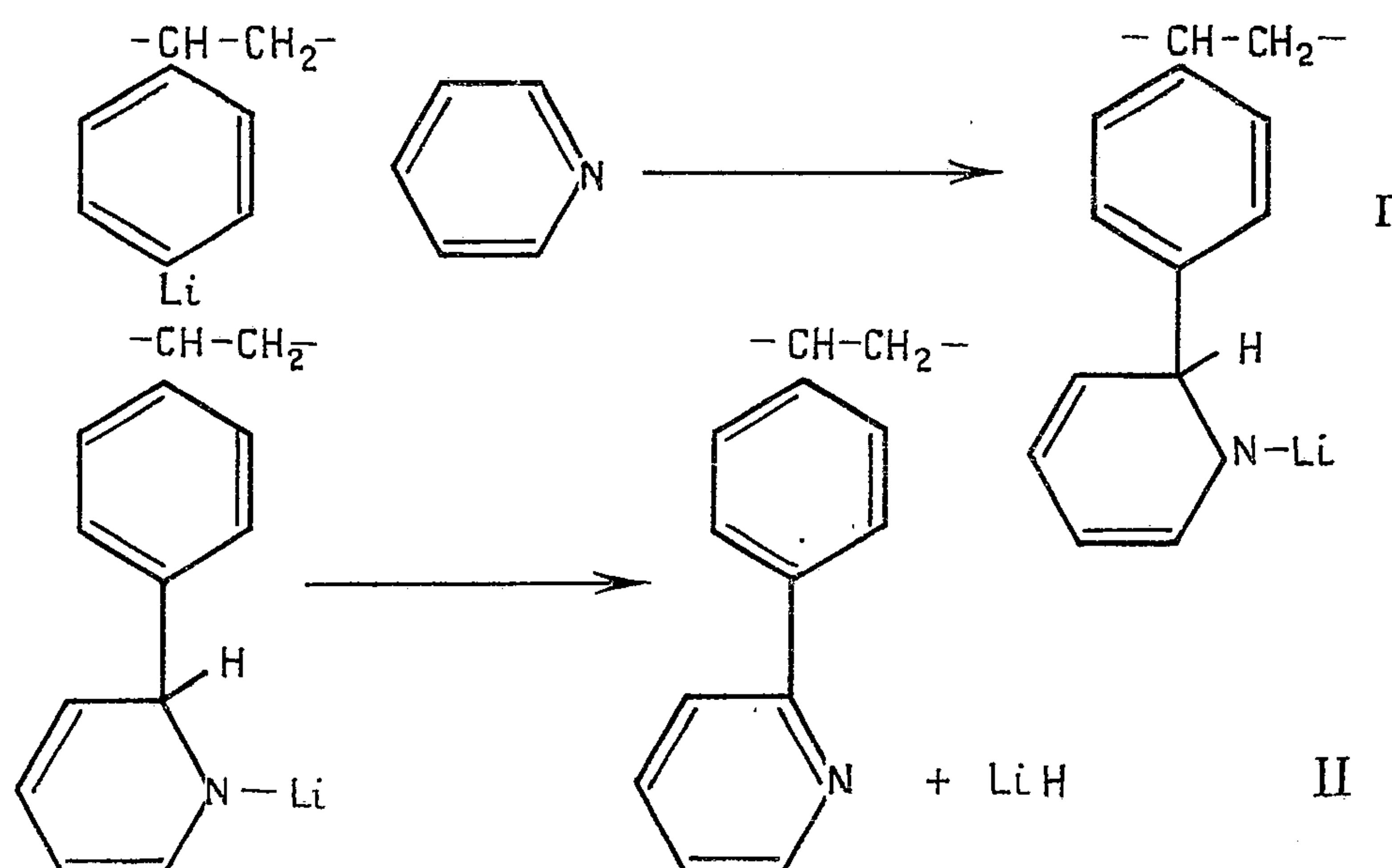
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une synthèse de poly-2 pyridyl-4 styrène.* Note (*) de MM. **Nasser Guivetchi**, **Bertrand Houel** et **Jean Petit**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action de la pyridine sur le polyparastyryllithium donne le poly-2 pyridyl-4 styrène avec un bon rendement.

Le principe de cette synthèse consiste à faire réagir la pyridine sur le polyparastyryllithium dont la préparation a été décrite précédemment [1]. Une réaction voisine a déjà été utilisée pour préparer la phényl-2 pyridine [2].

Les diverses étapes sont les suivantes :



Le polystyryllithium (3 g) isolé par filtration, est mis en suspension dans 300 ml de toluène anhydre; la pyridine, en large excès, est introduite goutte à goutte dans le mélange fortement agité. La température est ensuite portée à 110° et maintenue pendant 8 h, temps nécessaire à l'évolution complète de la réaction II. Le mélange jaune orangé, après addition de la pyridine, devient rouge puis rouge-brun lors du chauffage et le polymère se dissout progressivement. Après refroidissement, la solution hydrolysée par addition d'eau se décolore et le polymère précipite sous forme d'une poudre jaune. Ce polymère est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique N et reprécipité par de l'ammoniaque 2 N. Cette opération est renouvelée une autre fois. Le produit est alors lavé à l'eau distillée et séché.

C'est un solide jaune très soluble dans l'acétone, le butanol, le dioxanne, la pyridine, peu soluble dans l'acétate d'éthyle, l'éthanol et le méthanol;

il est insoluble dans le benzène, le toluène, l'éther, les carbures aliphatiques et les solvants chlorés.

Composition élémentaire :

	C %.	H %.	N %.
Théorique..........	86,14	6,12	7,73
Trouvée............	82,8	6,9	7,0 (Dumas).

Le polymère est exempt de brome.

Le spectre infrarouge de la substance présente un grand nombre de bandes d'absorption dont les suivantes sont facilement interprétables :

— bandes de vibration des noyaux aromatiques à 6,25 et 6,75 μ;

— bande de vibration de la substitution para à 11,80 μ;

— bandes de vibration de la liaison C=C du cycle aromatique à 6,18 et 6,68 μ;

— bande de vibration C=N à 6,10 μ;

— bandes de vibration de la substitution α du noyau pyridique à 8,10 et 9,85 μ;

— bande de la chaîne aliphatique à 14,30 μ.

Les autres bandes d'absorption non interprétables ont été recherchées à titre de comparaison dans le spectre de la paratoluyl-α pyridine, préparée au laboratoire.

Cette synthèse a été réalisée par action de la pyridine sur le paratoluyllithium.

La paratoluyl-α pyridine obtenue a été purifiée par distillation sous pression réduite, puis chromatographiée sur alumine.

C'est un liquide légèrement jaune facilement oxydable : $É_{39}$ 230° C; n_D^{25} 1,605.

Elle avait été préparée précédemment par J. Meek et coll. (3), H. Gilman, J. Edward (4), J. Cymerman-Craig (5).

Son spectre infrarouge a permis de retrouver toutes les bandes inconnues du polymère, parfois légèrement déplacées.

Les diverses données analytiques montrent qu'environ 90 % des noyaux aromatiques du polystyrène sont dans ce cas substitués en position para par le radical α-pyridyle.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Synthèses organiques*, II, p. 468-469.
(2) B. Houel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2209.
(3) J. Meek et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2667-2668.
(4) H. Gilman et J. Edward, *Canad. J. Chem.*, 1953, p. 457-468.
(5) J. Cymerman-Craig, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 100-103.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

RADIOCHIMIE. — *Polymérisation radiochimique des hydrocarbures dans un réacteur nucléaire.* Note (*) de Mme **Ève de Gorski**, MM. **Charles Walther** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs ont étudié la polymérisation de quelques hydrocarbures sous l'effet du rayonnement complexe d'une pile piscine. La marche de la réaction, et la composition des produits obtenus, sont identiques à celles qu'on obtient sous l'action des électrons accélérés. Par contre, le G radiochimique est un peu différent.

Nous avons cherché à vérifier si nos résultats antérieurs (1) sur la polymérisation des alcènes par les électrons accélérés étaient vérifiés, dans le cas d'irradiations dans le flux d'un réacteur nucléaire. En effet, toute application industrielle éventuelle de cette polymérisation suppose probablement l'emploi d'un réacteur comme source de rayonnement; mais surtout, on peut espérer ainsi apporter quelque éclaircissement à la question, fort controversée à ce jour, de l'identité de l'action sur les hydrocarbures, des rayons γ d'une part, et des neutrons rapides d'autre part.

Nous avons pu utiliser la pile piscine « Mélusine » du Centre d'Études nucléaires de Grenoble. La composition du rayonnement de ce réacteur à uranium enrichi et modéré à l'eau légère, s'établit ainsi, au voisinage immédiat du cœur (2),

γ	73 %	de l'énergie	totale	dissipée
Neutrons thermiques	1	»	»	»
Neutrons rapides	26	»	»	»

D'après les mesures physiques, la puissance totale dissipée est de 0,17 W/g, à l'emplacement considéré. Nos irradiations ont été effectuées dans un système à circulation, permettant des débits rigoureusement contrôlés à l'aide d'une pompe doseuse; à la sortie du réacteur on pouvait séparer par distillation le polymère formé, ou aussi bien recycler le mélange monomère-polymère, après prélèvement aux fins d'analyse.

Nous avons irradié le diisobutylène commercial sommairement purifié par distillation; on a observé que ce produit a toujours un G de polymérisation quelque peu inférieur à celui de ses constituants, les triméthyl-2.2.4 pentènes-1 et 2, bien purifiés. Aussi, en avons-nous préparé un lot de 300 l bien homogène, et toutes les comparaisons utiles ont été faites sur ce lot. Nous avons également utilisé l'isooctane (qualité « pure » Phillips Petroleum) et le cyclohexène purifié au laboratoire.

La cinétique de la réaction, comme la nature des polymères, sont identiques à celles de la polymérisation par les électrons accélérés. A titre d'exemple, le tableau I donne la composition des polymères du diisobutylène produits par les deux sources de rayonnement.

L'isooctane et le cyclohexène ont conduit à des constatations analogues.

TABLEAU I.

Composition du polymère du diisobutylène
(pour une dose de 2 Wh/g).

	Triiso-butène (%).	Tétraiso-butène (%).	Pentaiso-butène. (%).	Hexaiso-butène (%).	Polymères supérieurs (%).
Pile	16	36	16	10	20
Électrons accélérés	15	33	14	15	21

Par contre, les rendements radiochimiques G manifestent quelque différence : le tableau II rapporte les G obtenus sous trois rayonnements, en même temps que l'intensité dissipée par les sources correspondantes dont nous disposions.

TABLEAU II.

G radiochimique du diisobutylène sous divers rayonnements
(pour une dose de 0,16 Wh/g).

Source.	Intensité du rayonnement (W/g).	G radiochimique.
^{60}Co	0,03	4,95
Pile	0,17	4,52
Électrons accélérés	0,84	4,75

On constate que le rayonnement de la pile est moins efficace sur la polymérisation, à dose administrée égale, que les deux autres rayonnements. En raison de l'imprécision inévitable de la dosimétrie dans un réacteur nucléaire, il n'est pas possible de tirer de ces essais une valeur sûre pour le G de polymérisation par les neutrons rapides, ce qui était théoriquement possible puisqu'on connaît la répartition des énergies dissipées dans le flux de la pile.

Cependant, et surtout si l'on tient compte du fait que la valeur énoncée plus haut pour la puissance totale dissipée est un minimum — car elle ne contient pas la perte d'énergie des neutrons épithermiques — il semble raisonnable d'estimer que le G de polymérisation des neutrons rapides ne peut être de beaucoup supérieur à celui des γ (et des électrons accélérés).

Nous nous attachons à une généralisation de cette observation qui est susceptible d'être précieuse dans l'étude des modérateurs organiques pour réacteurs nucléaires.

(*) Séance du 16 mai 1960.
(1) E. DE GORSKI et G. DE GAUDEMARIS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 421.
(2) MM. Rossillon et Droulers nous ont aidé au cours de ce travail.

(Département de Radiochimie de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Remarques sur les approximations de Hückel.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet** et **Sergio Bunel**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans le cadre particulier des approximations de Hückel [1] de la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, et en admettant les extensions du théorème de Koopmans [2] aux molécules, c'est-à-dire que l'énergie du dernier niveau occupé correspond à la première énergie d'ionisation I et l'énergie du premier niveau non occupé correspond à l'électro-affinité E_A [3], on peut écrire dans le cas des hydrocarbures purement conjugués et alternants, l'expression

$$(1) \qquad E_A + I = 2\alpha_c \qquad \text{ou} \qquad \frac{E_A + I}{2} = \alpha_c,$$

où α_c est l'intégrale coulombienne d'un atome de carbone.

N. S. Hush et J. A. Pople [4], dans le cadre de l'approximation de Pariser et Parr [5], ont montré que cette expression prend la forme

$$(2) \qquad E_A + I = \text{Cte}.$$

Comme F. A. Matsen [6] a publié une longue liste des potentiels d'ionisation et des électro-affinités des hydrocarbures, nous avons là un moyen de vérifier la constance de α_c et par là même le bien-fondé d'une des hypothèses de Hückel.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

	I α(eV.)	II.		I α(eV).
Naphtalène	5,36	0,200	Triphénylène	5,36
Anthracène	5,17	0,286	1.2-3.4-dibenzanthracène	5,23
Naphtacène	5,04	0,333	1.2-3.4-dibenzonaphtacène	5,08
Pentacène	4,97	0,363	1.2-3.4-dibenzopentacène	5,00
Phénanthrène	5,33	0,286	Pyrène	5,27
1.2-benzanthracène	5,20	0,333	1.2-benzopyrène	5,25
1.2-benzonaphtacène	5,06	0,363	3.4-benzopyrène	5,18
1.2-benzopentacène	4,97	0,385	3.4-8.9-dibenzopyrène	5,08

Colonne I : Valeur de α_c en électrons-volts.
Colonne II : Rapport du nombre de carbones tertiaires au nombre total de carbones de l'hydrocarbure.

Si l'on adopte pour α_c la valeur moyenne 5,18 eV, on peut voir que l'écart ne dépasse pas 5 %, ce qui justifie en première approximation la constance de α.

Toutefois, l'examen des valeurs de α_c dans la série des acènes montre que, en effet, α diminue légèrement au fur et à mesure que le rapport du nombre des carbones tertiaires au nombre total de carbones augmente. La même remarque peut être faite dans d'autres séries homogènes, telles

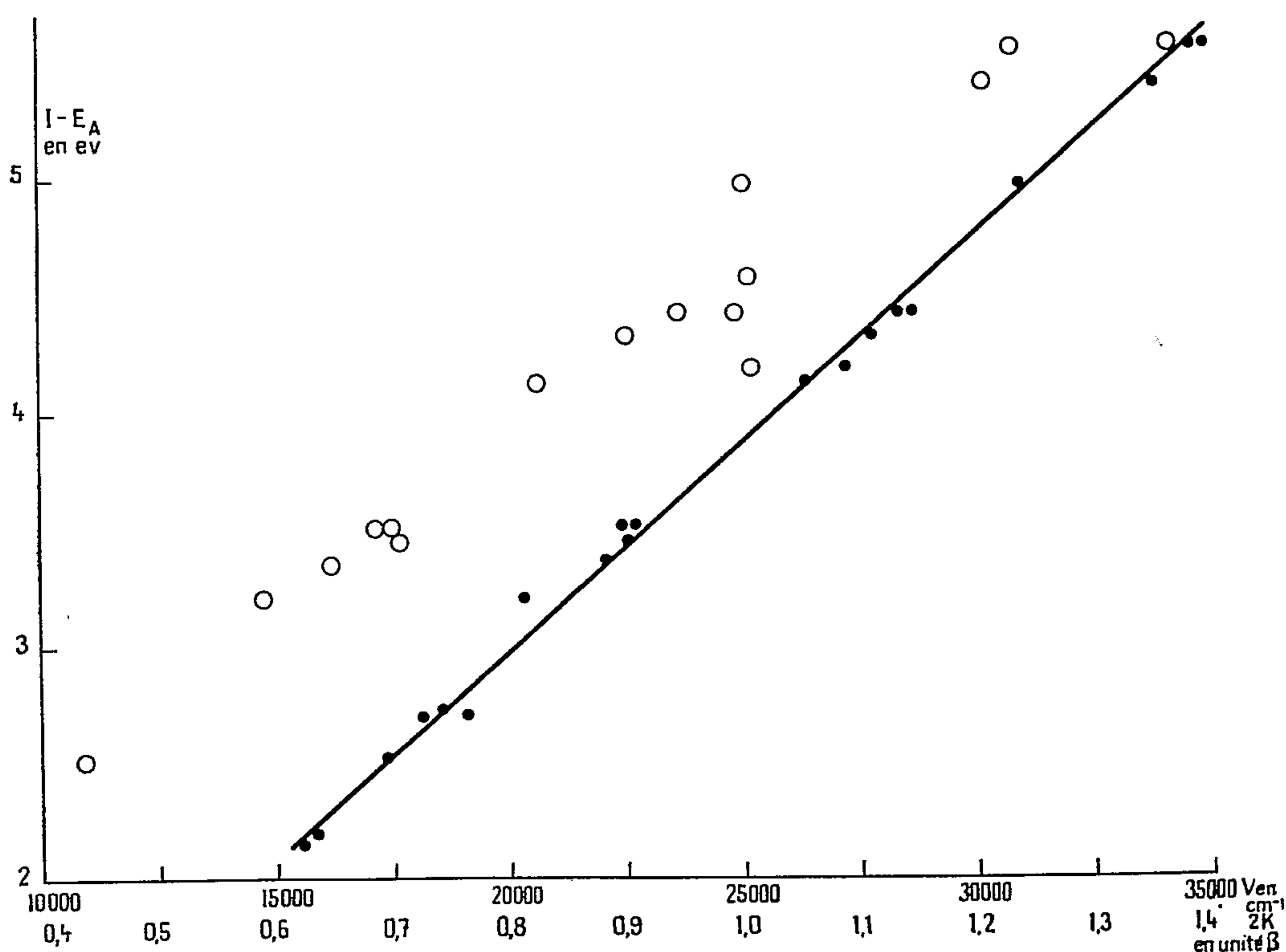
que phénanthrène, 1.2-benzanthracène, 1.2-benzonaphtacène, 1.2-benzopentacène.

2. Il est admis que le passage d'un électron du dernier niveau occupé au premier niveau non occupé est responsable du premier système de bandes intenses du spectre d'absorption électronique des hydrocarbures.

On a la relation

$$E_f - E_e = I - E_A, \quad (3)$$

où E_f et E_e représentent respectivement les énergies de l'état fondamental et du premier état excité.



○ Point ayant pour abscisse les énergies des bandes p en cm^{-1} (tirés de BERGMANN, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 829).

● Points ayant pour abscisse les valeurs de $2k_n$ en unité β (tirés du *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules*).

On doit donc s'attendre à une relation entre les énergies de la bande p et la différence entre le potentiel d'ionisation et l'électro-affinité des hydrocarbures.

L'égalité des valeurs absolues des coefficients de l'intégrale de résonance β du dernier niveau occupé et du premier non occupé conduit à attribuer à l'énergie de la bande p la valeur $2k_n\beta$. L'équation (3) peut être écrite

$$2k_n\beta = I - E_A, \quad (4)$$

La figure matérialise les relations (3) et (4).

On peut voir que si la relation entre les deux grandeurs expérimentales est très satisfaisante, il n'en est pas de même pour la relation entre grandeur théorique et expérimentale; la plus grande dispersion des points dans cette dernière relation laisse penser que β_c n'a pas la même valeur pour tous les hydrocarbures.

Ces remarques insistent une fois de plus sur le fait que si les approximations de Hückel sont justifiées quant à la constance des intégrales coulombiennes, il n'en est pas de même pour les intégrales de résonance.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Z. Phys.*, 70, 1931, p. 204; 76, 1932, p. 628.

(2) *Physica*, 1, 1933, p. 104.

(3) *Voir* à ce sujet : F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, 24, 1955, p. 602.

(4) *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 600.

(5) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.

(6) *Loc. cit.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *L'influence de l'environnement moléculaire sur la fréquence carbonyle. Une étude électronique.* Note de (*) M. **Savo Bratož** et Mme **Sylvette Besnaïnou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un travail précédent [1], le problème des petites variations de la fréquence carbonyle $\nu_{C=O}$ a été étudié à l'aide de l'analyse vibratoire. Il a été trouvé que, à l'exception des cyclanones, les petites variations $\Delta\nu_{C=O}$ reflètent partiellement ou complètement les variations de la constante de force $K_{\nu_{C=O}}$. Dans ce travail, le même problème a été repris à l'aide des théories électroniques.

Les molécules qui ont été traitées sont données dans le tableau I Le traitement théorique est basé sur l'hypothèse que les variations de la constante de force $K_{\nu_{C=O}}$ sont dues aux électrons π. La méthode de Pariser-Parr-Pople [2], [3], [4] a été adoptée, en conséquence, dans la forme que lui a donnée Sidman [5].

Le calcul contient deux parties. Tout d'abord, il faut calculer les fonctions d'onde approchées associées aux électrons π des molécules choisies. Ceci a été fait en utilisant, pour les paramètres $\beta_{C=O}$, $\beta_{C=C}$, β_{C-C} et les intégrales biélectroniques (pp/qq) les valeurs et formules de Sidman. Les paramètres

$$U_p = W_p - \sum_{q \neq p} (q|pp) - \sum_{r} (r|pp) \tag{1}$$

[la notation est celle de Pariser et Parr [2]] ont été estimés en se servant, d'un côté des données de Sidman et en évaluant, d'un autre côté, les différences entre les intégrales de pénétration à l'aide des valeurs expérimentales du potentiel d'ionisation des radicaux $\dot{C}H_3$, $C_2H_5\dot{C}H_2$, $(CH_3)_2\dot{C}H$ et $(CH_2Cl)\dot{C}H_2$. Les itérations ont été effectuées sur la calculatrice électronique « Bull A. E. T. »; le programme, écrit par M. Salkoff, repose sur une méthode proposée par R. Lefebvre et C. M. Moser [6].

La seconde partie du travail consiste à calculer à partir des fonctions d'onde du champ auto-cohérent les constantes de force $K_{\nu_{C=O}}$. Ceci a été fait en dérivant, par rapport à $R_{C=O}$, l'expression que donne pour l'énergie moléculaire totale l'approximation de Pariser-Parr-Pople. Les dérivées des intégrales biélectroniques qui y interviennent ont été obtenues en dérivant les formules de Pariser et Parr. Les dérivées de l'énergie de cœur et des paramètres β_{ik} ont été calculées par une méthode qui ressemble beaucoup à la méthode utilisée dans le même but par Coulson et Longuet-Higgins [7]. Si l'on suppose que la liaison carbonyle dont on cherche la

constante de force est encadrée par les atomes 1 et 2, on trouve

$$K_{\nu_{C=O}} = K_{12} = \left\{ (1 - p_{12}) K_s + p_{12} K_d + \sum_t{}' Q_{1t}(11|tt)^{**} \right\} + \left\{ p^{*}_{12} [K_d(R_{12} - d) - K_s(R_{12} - s)] + \sum_t{}' Q^{*}_{1t}(11|tt)^{*} \right\}$$

avec

$$(2a) \quad \begin{cases} Q_{12} = 1 + p_{11} p_{22} - p_{11} Z_2 - p_{22} Z_1 + \frac{1}{2} p_{12} - \frac{1}{2} p^2_{12}, \\ Q_{1t} = Z_1 Z_t + p_{11} p_{tt} - p_{11} Z_t - p_{tt} Z_1 - \frac{1}{2} p^2_{1t} \\ \qquad (t \neq 2). \end{cases}$$

La notation est la suivante : p_{ik} sont les opérateurs charge-indice de liaison de Pople ([4]), K_d et K_s sont les constantes de force associées respectivement à une liaison double et une liaison simple, *d* et *s* sont les longueurs correspondantes. L'indice *t* parcourt tous les atomes de cœur chargés porteurs des charges Z_s; les étoiles indiquent les dérivations par rapport à $R_{C=O}$. Pour calculer p^{*}_{ik}, *voir* ([8]).

Les résultats obtenus en appliquant cette méthode sont donnés dans le tableau I. On y reproduit, à titre de comparaison, également les résul-

TABLEAU I.

Molécule.	$K_{\nu_{C=O}}$ (*) (théorie électronique).	$K_{\nu_{C=O}}$ (*) (analyse vibratoire).
Formaldéhyde	10,58	10,8 ([a])
Chloroacétaldéhyde	10,49	?
Acétaldéhyde	10,42	10,3-10,6
Glyoxale	10,33	?
Acétone	10,29	10,0-10,3
o-benzoquinone	10,15	10,0 ([b])
p-benzoquinone	10,11	9,8 ([c])

(*) Tout en 10^5 dyne.cm^{-1}.

([a]) S. Bratož et S. Besnaïnou, calcul inédit.

([b]) Estimation à partir des intervalles ([1]) des constantes de force pour les quinones ortho (9,7-10,1) et para (9,5-9,9), en général.

tats obtenus par l'analyse vibratoire des spectres infrarouges. L'accord entre les deux méthodes est satisfaisant. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de ce travail. La diminution de la constante de force $K_{\nu_{C=O}}$ dans la série H_2CO, $HCH_2Cl\,CO$, HCH_3CO, $(CH_3)_2CO$ provient, essentiellement, de la variation dans le même sens du paramètre U_C associé à l'électronégativité effective de l'atome de carbone du groupe carbonyle [effet inductif ([9])]. Dans les séries $(CH_3)_2\,C{=}O$, *o*-benzoquinone, *p*-benzoquinone ou acétaldéhyde, glyoxale, la diminution de la constante de

force $K_{\nu_{C=O}}$ est due à la diminution de l'indice de liaison $p_{C=O}$; la conjugaison a pour effet d'abaisser la constante de force $K_{\nu_{C=O}}$ [effet mésomère (9)].

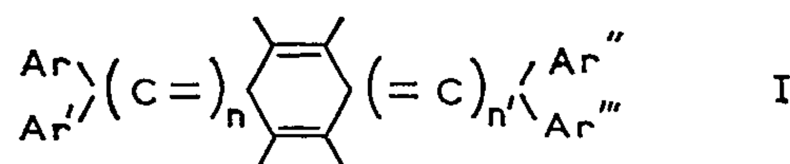
(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) BRATOŽ et BESNAÏNOU, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 555.
(2) PARISER et PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466.
(3) PARISER et PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 767.
(4) POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(5) SIDMAN, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 429.
(6) LEFEBVRE et MOSER, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 393.
(7) COULSON et LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 193, 1948, p. 456.
(8) BRATOŽ, *Calcul des fonctions d'onde moléculaire*, C. N. R. S., Paris, 1958, p. 287.
(9) BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co, London, 1958, p. 390-400.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dicumulènes méso-dihydroanthracéniques.* Note (*) de Mme **Nicole Guichard-Loudet**, MM. **Wladyslaw Chodkiewicz**, **Paul Cadiot** et **Antoine Willemart**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse de dicumulènes du type (I) est décrite, dans lesquels les deux systèmes de liaisons contiguës sont conjugués par l'intermédiaire d'un noyau dihydro-9.10 anthracénique. Les nombres de doubles liaisons n et n' de chacun de ces systèmes peuvent prendre indépendamment les valeurs 1, 2 et 3.

Les dicumulènes (I) où les deux systèmes de doubles liaisons contiguës sont conjugués par l'intermédiaire d'un noyau dihydroaromatique ont été peu étudiés. Quelques représentants de ce type de substances ont été récemment décrits [1], [2] pour $n = n' = 3$, le noyau central étant celui du dihydro-1.4 benzène, du dihydro-9.10 anthracène ou du dihydro-13.14 pentacène.



I

Nous reportons ici les premiers résultats d'une étude générale de la préparation des dicumulènes (I) en série dihydro-9.10 anthracénique pour lesquels n et n' peuvent varier de 1 à 3.

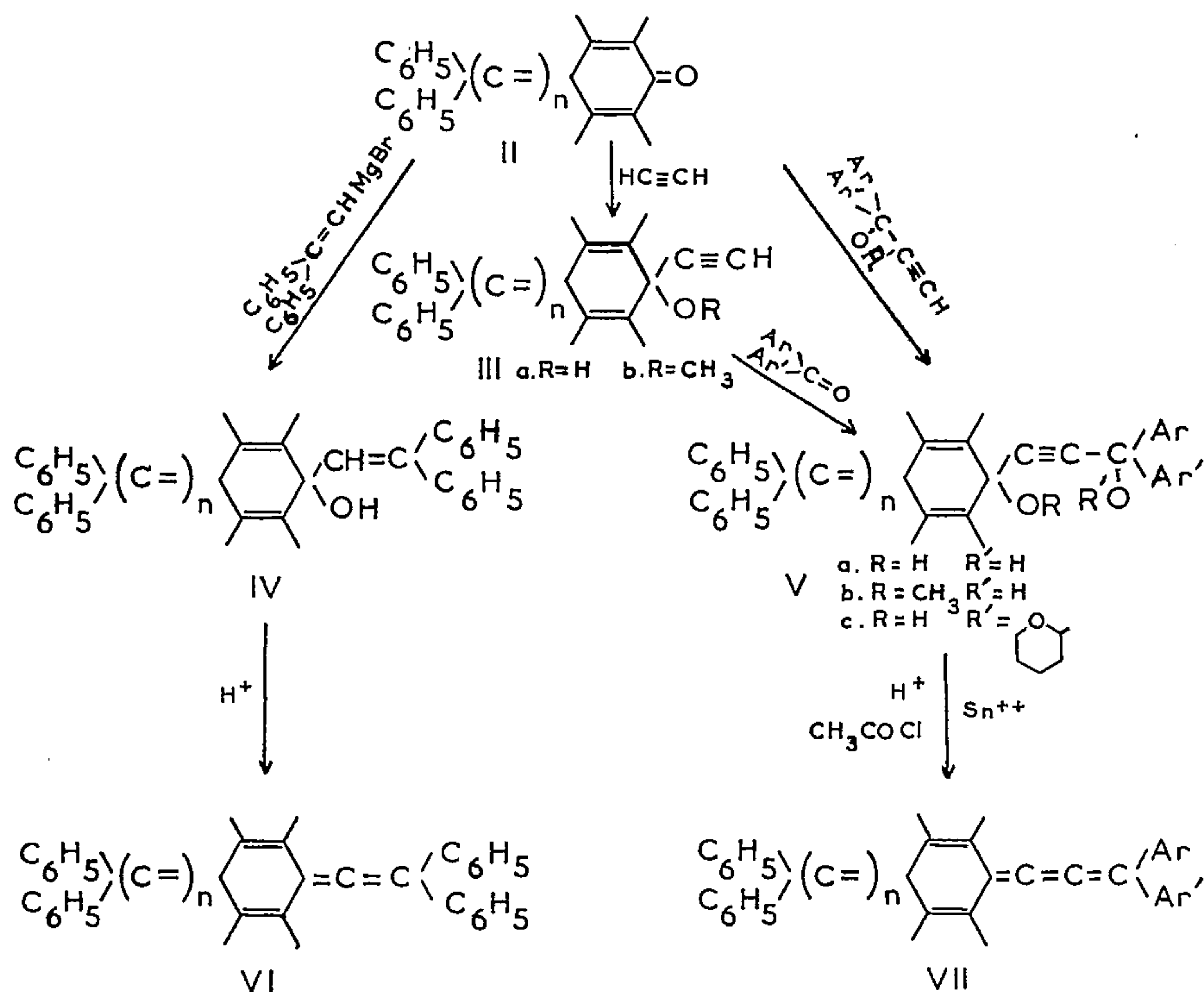
Nous avons fait la synthèse des composés (I) à partir des cumulènes quinones (II) dans lesquels $n = 1$ (anthrafuschone) ou 2 (diphényl-éthénylidène-anthrone) [3], [4], [5], [6] en utilisant des chemins réactionnels différents suivant la valeur $n' = 2$ ou 3 du système de doubles liaisons à créer.

1° $n' = 2$. — Les dicumulènes (VI) sont obtenus par déshydratation des alcools (IV) par chauffage dans un mélange acide acétique-acide sulfurique. Les alcools (IV) ont été préparés par condensation du bromure de diphényl-éthényl-magnésium sur (II).

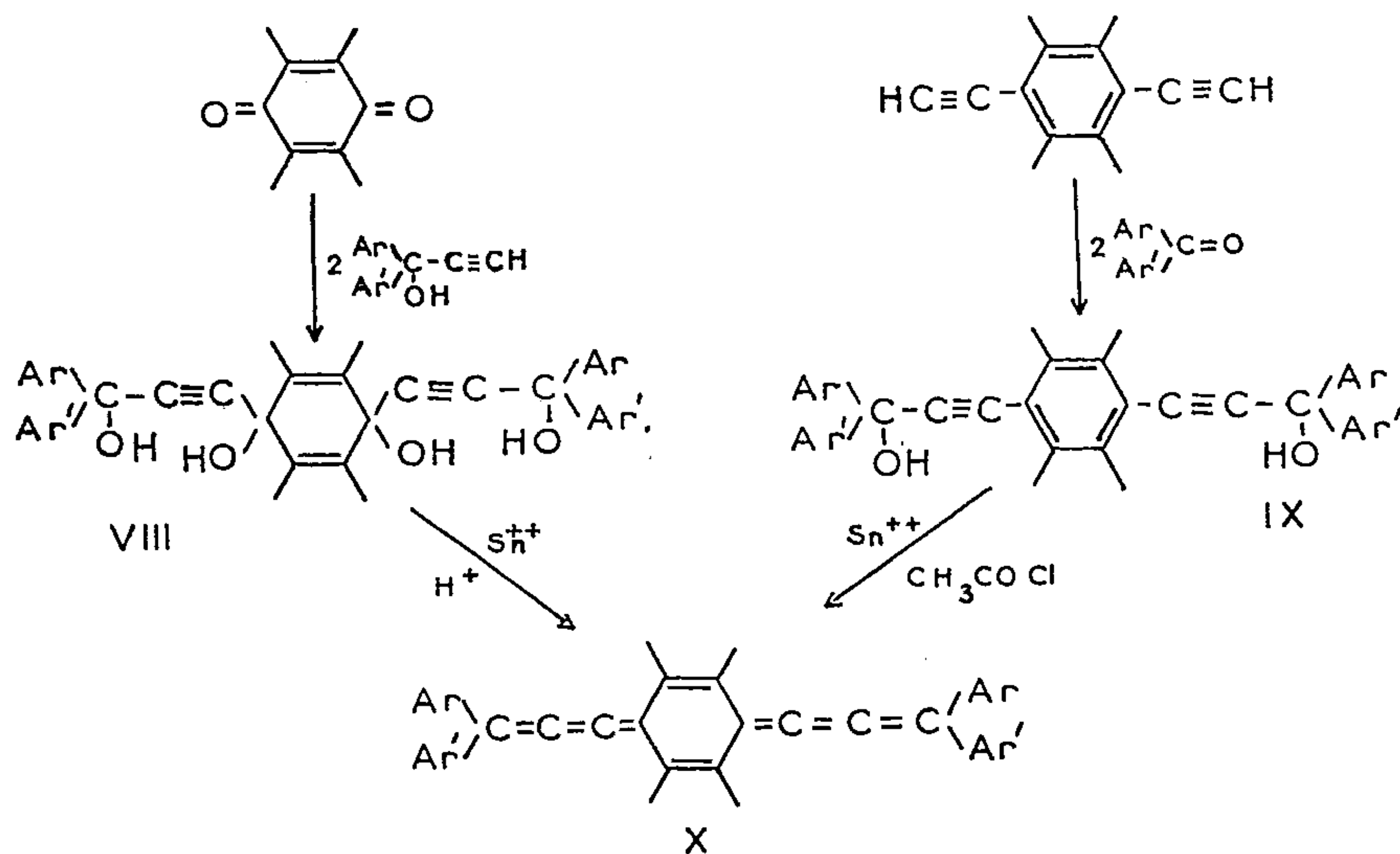
2° $n' = 3$. — Les dicumulènes (VII) sont facilement obtenus par la méthode de réduction classique [7] des glycols acétyléniques (V *a*) ou de leurs dérivés (V *b*) et (V *c*) au moyen des sels stanneux en présence d'acides ou de chlorure d'acétyle. Les ols (V) peuvent être préparés, soit directement par réaction d'un pyrannyloxy-diaryl-propyne sur (II), soit en deux étapes, en effectuant d'abord l'éthynylation de (II); l'alcool (III *a*) ou son éther méthylique (III *b*) est ensuite condensé sur une cétone aromatique.

Nous avons constaté que le principe des synthèses précédentes ne peut pas être étendu au terme (II) dans lequel $n = 3$ [6], [8]; en effet, la réactivité à l'égard des réactifs nucléophiles du groupe carbonyle des cumulène-quinones (II) décroît très vite avec n et pratiquement devient nulle

pour $n = 3$. Dans ces conditions nous avons dû suivre un chemin réactionnel différent pour atteindre les dicumulènes (I) pour lesquels $n = n' = 3$. Une voie d'accès à ces composés a déjà été décrite ([1]), ([2]), utilisant la



dicondensation d'un diaryl-propynol sur une quinone et réduction ultérieure du tétrol (VIII) formé par les sels stanneux en milieu acide. Nous avons jugé préférable d'utiliser comme point de départ le diéthynyl-anthracène ([3]). La condensation de celui-ci avec les cétones aromatiques



fournit les glycols (IX) dont la réduction par les sels stanneux en présence de chlorure d'acétyle provoque la transformation du noyau anthracénique en dihydro correspondant pour mener au dicumulène (X).

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble du travail que nous avons effectué.

Dicumulènes.

N°	Ar.	Ar'.	*n*.	*n'*.	Rdt (%).	F (°C).	λ_{max} (mμ).
(VII).....	C_6H_5—	C_6H_5—	1	2	58	201	243 254 274 347
	C_6H_5—	C_6H_5—	1	3	85	310	242 278 337 470
	p-BrC_6H_4—	C_6H_5—	1	3	77	300	244 277 335 478,5
	C_6H_4—C_6H_4 (\/)		1	3	60	280	243,5 256 276,5 343 513
	$(C_6H_5)_2C{=}C_{14}H_6$< (*a*)		1	3	66	>400	241 265 343 523
(VI).....	C_6H_5—	C_6H_5—	2	2	85	405	245 286,5 302
	C_6H_5—	C_6H_5—	2	3	18	248	242 280 440 462
(X)......	C_6H_5—	C_6H_5—	3	3	100	545 (*b*)	252 300 348 358 433 550 590
	p-BrC_6H_4—	C_6H_5—	3	3	51	>560	253 307 345 360 440 560 597 603
	p-$CH_3C_6H_4$—	C_6H_5—	3	3	75	540	253 302 343 360 438,5 557 590 598,5 606
	C_6H_4—C_6H_4 (\/)		3	3	(*c*)	-	

(*a*) Radical dérivant de l'anthrafuschone.
(*b*) (2) F > 365°; λ_{max} 257,5, 293,5, 540,0 et 483,0 mμ.
(*c*) Trop instable pour être isolé; fait déjà constaté (2).

(*) Séance du 16 mai 1960.

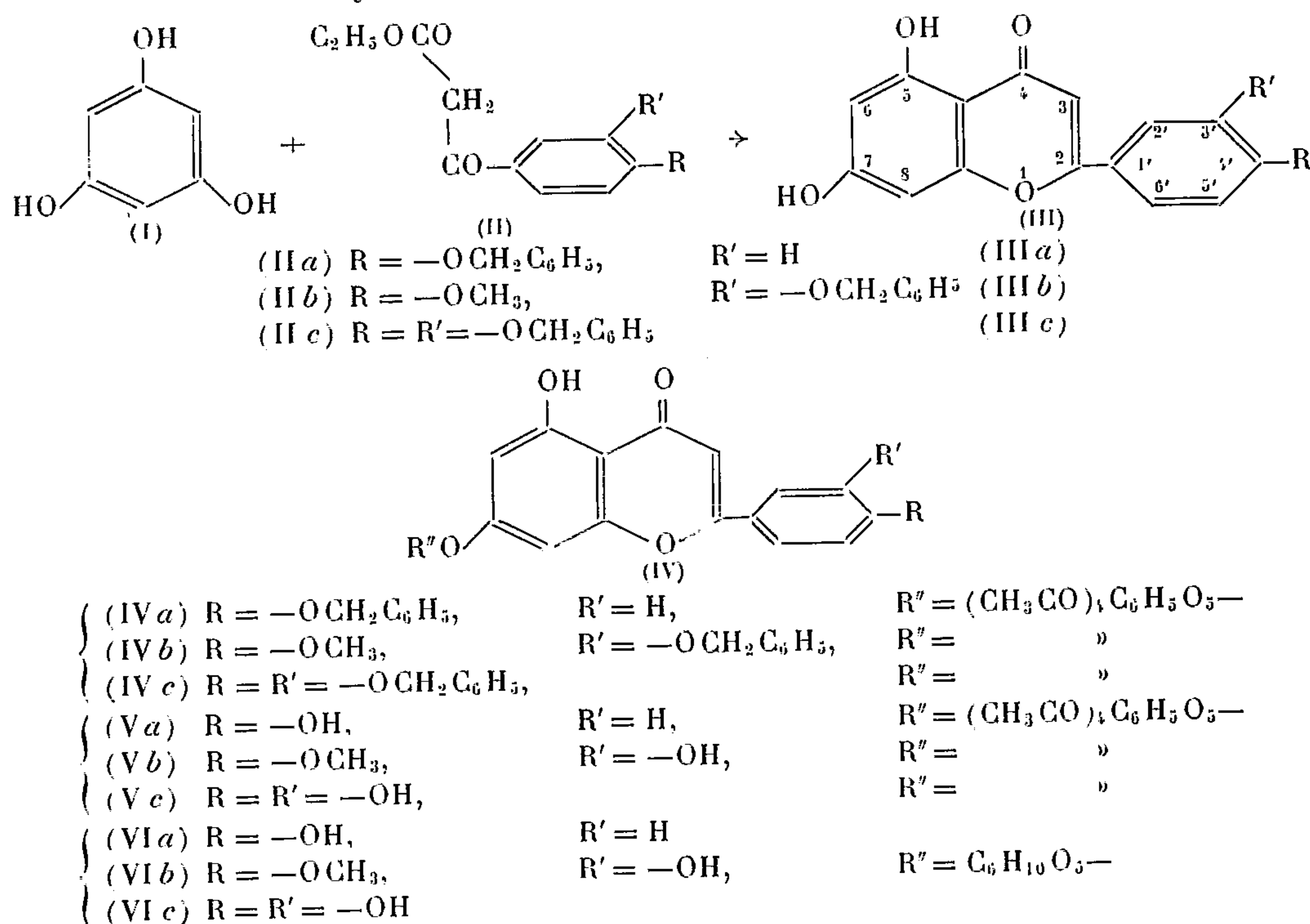
(1) W. Ried et G. Dankert, *Angew. chem.*, 69, 1957, p. 614.
(2) W. Ried et G. Dankert, *Ber. chem. Ges.*, 92, 1959, p. 1223.
(3) R. Padova, *Ann. chim.*, 8, 1908, p. 388.
(4) W. T. Trubb et G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 419.
(5) E. D. Bergmann et Y. Hirschberg, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 268.
(6) N. Guichard-Loudet, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(7) R. Kuhn et H. Krauch, *Ber. chem. Ges.*, 88, 1955, p. 309.
(8) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2383.
(9) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2061.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse des glucosides flavoniques.* Note (*) de MM. **Robert Téoule**, **Jean Chopin** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation thermique des benzyloxybenzoylacétates d'éthyle avec la phloroglucine permettant d'accéder dans certaines conditions aux dihydroxy-5.7 benzyloxy (*n'*) flavones, l'action sur ces dernières de l'acétobromoglucose, suivie d'une débenzylation et d'une désacétylation, conduit sans ambiguïté aux glucosides en 7 des polyhydroxy-5.7.*n'* flavones. Ont été préparés par cette méthode les glucosides en 7 de l'apigénine, de la diosmétine et de la lutéoline.

Grâce à la méthode de condensation thermique des polyphénols avec les esters β-cétoniques préconisée par Mentzer, Molho et Vercier [1] pour la synthèse des hydroxychromones, un grand nombre d'hydroxyflavones ont pu être ensuite préparées à partir des aroylacétates d'éthyle par Mentzer et ses collaborateurs [2].

Toutefois, la température élevée utilisée dans ces condensations nécessitait la protection des hydroxyles phénoliques des aroylacétates d'éthyle par méthylation ou par benzylation, mais dans ce dernier cas, le groupement protecteur était éliminé au cours du chauffage et le rendement très bas. Une amélioration importante a été apportée par l'un de nous [3] qui a constaté que la condensation thermique effectuée au sein du nitrobenzène au reflux fournissait des produits plus facilement purifiables et, surtout, respectait les groupements benzyles protecteurs permettant ainsi une nouvelle synthèse de la diosmétine [4].



Nous avons alors songé à utiliser la conservation des groupements benzyles protecteurs pour une synthèse des glucosides en 7 des flavones comportant des hydroxyles phénoliques libres sur le groupement phényle en position 2. Ces glucosides se rencontrent fréquemment à l'état naturel, mais quelques-uns seulement ont pu jusqu'à présent être réalisés par synthèse (5), faute d'une voie commode d'accès.

Nous avions déjà décrit la préparation de la benzyl-3'-diosmétine (III*b*) par condensation thermique dans le nitrobenzène de la phloroglucine (I) avec le méthoxy-4' benzyloxy-3' benzoylacétate d'éthyle (II*b*) (4).

Par la même méthode, et aussi par simple chauffage sous vide vers 170° (6), nous avons préparé la benzyl-4'-apigénine (III*a*), F 312°, λ_{max} 270 et 238 mμ (2) à partir du benzyloxy-4'-benzoylacétate d'éthyle (II*a*) et la dibenzyl-3'.4'lutéoline (III*c*), F 200°, λ_{max} 245, 269 et 340 mμ à partir du dibenzyloxy-3'.4' benzoylacétate d'éthyle (II*c*).

La réactivité de l'hydroxyle en 5 étant considérablement abaissée par chélation avec l'oxygène cétonique en 4, la condensation des flavones benzylées (III) avec l'acétobromoglucose en présence de potasse hydroacétonique conduit uniquement aux tétracétylglucosides en 7 correspondants (IV) :

Tétracétylglucosido-7 benzyl-4' apigénine (IV*a*), F 184°, [α]-47° (7), λ_{max} 268 et 330 mμ; *tétracétylglucosido-7 benzyl-3' diosmétine* (IV*b*), F 145°, $[\alpha]_j$-41°, λ_{max} 252, 267 et 344 mμ; *tétracétylglucosido-7 dibenzyl-3'.4' lutéoline* (IV*c*), F 154°, λ_{max} 251, 267 et 342 mμ.

Après débenzylation par hydrogénolyse dans le diméthylformamide en présence de charbon palladié, on obtient les tétracétylglucosides des hydroxyflavones (V), dont la saponification par la potasse alcoolique donne les β-D-glucosides en 7 des hydroxyflavones (VI) :

β-D-*glucosido-7 apigénine* (VI*a*), F 229-232°, $[\alpha]_j$-64°, λ_{max} 268 et 334 mμ; identique à un échantillon de cosmosiine obtenu par hydrolyse partielle d'apiine extraite du persil.

β-D-*glucosido-7' diosmétine* (VI*b*), F 249-253°, $[\alpha]_j$-57°, λ_{max} 254 et 345 mμ.

β-D-*glucosido-7 lutéoline* (VI*c*), F 256-258°, λ_{max} 256 et 352 mμ avec inflexion à 265 mμ, identique à un échantillon de glucoside naturel dû au Professeur Hattori (Tokyo).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1488.

(2) *Voir* bibliographie de la référence (4).

(3) R. Teoule, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 423.

(4) R. Teoule, J. Chopin et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 854.

(5) G. Zemplen et R. Bognar, *Ber.*, 76, 1943, p. 452; S. Hattori et T. Matsuda, *Chem. Abstr.*, 47, 1953, p. 825.

(6) R. Teoule, H. Pacheco et J. Chopin, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(7) Les spectres ultraviolets ont été déterminés dans l'alcool, les pouvoirs rotatoires dans la pyridine.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polarographie des halogéno et cyanopyridines.* Note (*) de M. **Étienne Laviron**, présentée par M. Marcel Delépine.

Interprétation des courbes $E_{1/2} = f$ (pH) obtenues pour les bromo et chloropyridines, dans l'hypothèse d'une recombinaison base-proton très rapide. Polarographie et étude de l'hydrolyse alcaline des cyanopyridines.

Dans le cadre d'une étude polarographique des dérivés monosubstitués de la pyridine ([1]), ([2]), nous avons examiné le comportement des bromo, chloro et cyanopyridines. Les mesures ont été faites en milieu tamponné en solutions aqueuses ou hydroalcooliques.

Bromo et chloropyridines. — Seuls les trois dérivés bromés et la chloro-4 pyridine donnent une vague dans le domaine des potentiels accessibles. En milieu acide, la réduction correspond à 2 F, et le potentiel de demi-vague est indépendant du pH, en accord avec le mécanisme généralement admis pour les dérivés halogénés ([3]). A des pH plus élevés il apparaît deux anomalies : *a.* à partir du pK_a de la pyridine considérée, $E_{1/2}$ croît linéairement (*graph.* 1) *b.* au-delà de pH 8, la vague polarographique diminue rapidement et disparaît totalement vers pH 10. La méthylation de l'azote hétérocyclique provoque la disparition des anomalies précédentes, et l'on retrouve les caractéristiques habituelles des dérivés halogénés : invariance de $E_{1/2}$ et constance de la hauteur de vague. Ce résultat montre que l'halogène n'est réductible que dans le cas où l'azote hétérocyclique porte une charge positive. La vague obtenue pour les pH supérieurs à pK_a est donc une vague cinétique de recombinaison base-proton; sa persistance jusqu'à des pH de l'ordre de 10 pour des pK_a de 4 au maximum, montre que la recombinaison est extrêmement rapide ([4]). Dans ces conditions, les équations de la diffusion pour ce problème peuvent se ramener au système (diffusion linéaire semi-infinie; processus totalement irréversible) ([5]);

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x, t)}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2},$$

avec les conditions initiales et aux limites :

$$C_0(x, 0) = C^0, \qquad C_R(x, 0) = 0;$$

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0}{\partial x}\right]_{x=0} = k_{fh} \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} C_0(0, t),$$

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0}{\partial x}\right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial C_R}{\partial x}\right]_{x=0} = 0.$$

La résolution de ce système permet d'obtenir pour $E_{1/2}$ l'expression

$$E_{\frac{1}{2}} = E'_{\frac{1}{2}} - \frac{2,3\,RT}{\alpha n_\alpha F} \log \frac{K_a + [H^+]}{[H^+]}$$

déjà signalée par Saito ([6]). La courbe représentative admet une asymptote oblique de pente αn_α et une asymptote horizontale $E_{1/2} = E'_{1/2}$. Leur point de rencontre a pour abscisse pK_a. Les valeurs ainsi déterminées pour pK_a sont en bon accord avec les valeurs fournies par d'autres méthodes (tableau I).

TABLEAU I.

Nature et position du substituant.	Br-2.	Br-3.	Br-4.	Cl-4.
pK_a	0,9	2,8	4	3,9
pK_a ([7])	0,90	2,84	–	–

Cyanopyridines. — Les cyano-2 et cyano-4 pyridines se réduisent avec intervention de 4F en milieu acide, avec réduction probable du nitrile en amine. La hauteur de vague diminue à partir de pH 5 et en milieu alcalin

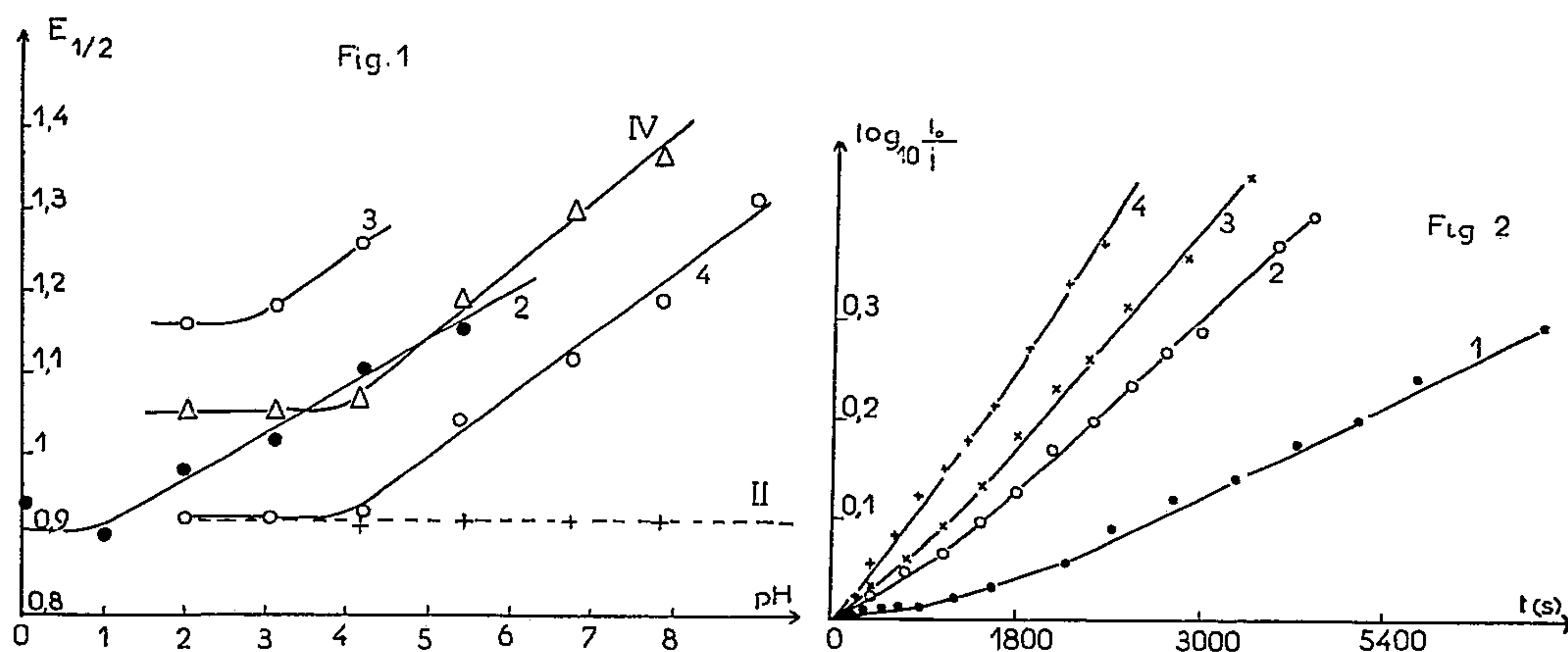


Fig. 1. — Courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ pour les dérivés halogénés de la pyridine-2.3.4 bromo-2.3.4 pyridines. IV, chloro-4 pyridine; II, iodure de méthyl-1 chloro-2 pyridine.

Fig. 2. — Courbes $\log(i_0/i) = f(t)$ pour la cyano-2 pyridine.
1, NaOH N; 2, NaOH 1,66 N; 3, NaOH 2 N; 4, NaOH 2,5 N.

elle ne correspond plus qu'à 2 F. Pour $2 < \text{pH} < 8$, la relation $E_{1/2} = f(\text{pH})$ est sensiblement linéaire et la pente de la droite est de 0,05 V/unité pH. Pour la cyano-3 pyridine, on observe jusqu'à pH 9 une vague à 1 F. Ce résultat et l'ordre anormal des $E_{1/2}$ ($4 < 3 < 2$ en valeur absolue) ([1]), conduit à admettre un mécanisme de réduction différent pour le composé 3.

Cinétique de l'hydrolyse alcaline des cyanopyridines. — La vague des cyanopyridines disparaît rapidement en milieu alcalin et nous avons utilisé ce résultat pour suivre la cinétique de l'hydrolyse du nitrile à un pH donné.

Dans le cas de la cyano-4 pyridine, la relation $\log i_0/i = f(t)$ (i_0 et i, courant aux temps 0 et t) est linéaire (réaction du premier ordre). Pour l'isomère 2, au contraire, la variation est anormale (*graph.* 2). Cette anomalie s'explique aisément si l'on admet que l'hydrolyse se fait en deux stades : transfor-

mation en amide, puis en acide. Or, l'amide donne une vague de réduction qui n'est pas séparable de celle du dérivé cyané. i est alors proportionnel à chaque instant à la somme des concentrations amide + nitrile. La théorie des réactions successives et l'étude dans les mêmes conditions de l'hydrolyse de l'amide permettent de calculer les constantes de vitesse. Dans le cas du dérivé 4, on retrouve le même phénomène, mais la vitesse du second stade est beaucoup plus lente et conditionne la vitesse totale apparente de l'hydrolyse.

On obtient pour les constantes de vitesse, les valeurs suivantes (en $s^{-1}[M/l]^{-1}.10^{3}$) : picolinamide, 0,12; cyano-2 pyridine, 0,70; isonicotinamide, 0,53.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) J. TIROUFLET et E. LAVIRON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 217; 247, 1958, p. 397.
(2) E. LAVIRON et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 826.
(3) M. VON STACKELBERG et W. STRACKE, *Z. Elektr. und Physik. Chem.*, 53, 1949, p. 118.
(4) J. KOUTECKY et R. BRIDCKA, *Coll. Trav. chim. de Tchécoslovaquie*, 12, 1947, p. 337.
(5) P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Int. Publ., New York, 1954.
(6) E. SAITO, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 404.
(7) H. C. BROWN et D. H. MC DANIEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3752.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dimérisation de l'oxyde de mésityle en phase homogène ou hétérogène : structure des isoxylitones.* Note de MM. **Joseph Wiemann**, **Bernard Furth** et **Gilbert Dana**, présentée par M. Marcel Delépine.

La chromatographie en phase vapeur a montré la formation prépondérante de deux isoxylitones; l'hydrogénation permet de leur attribuer le même squelette carboné.

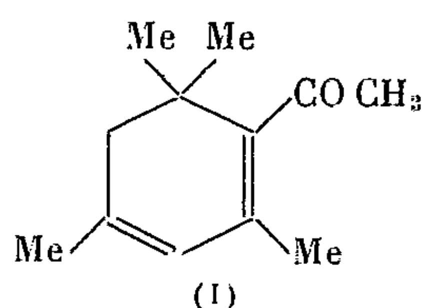
Les isoxylitones $C_{12}H_{18}O$ sont formées par condensation en phase homogène ou hétérogène de deux molécules d'oxyde de mésityle [1], [2].

Nous avons fait une étude comparative des produits obtenus dans des condensations utilisant des catalyseurs variés : magnésie, baryte [3], échangeurs d'anions [4], tertioamylate de sodium [1], lithium [5].

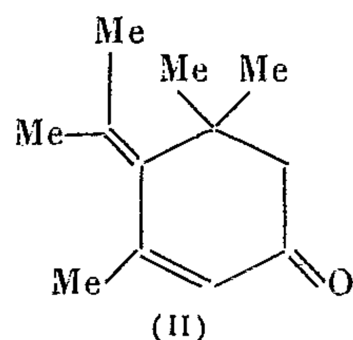
Alors que la plupart des méthodes de séparation se révèlent inefficaces, la chromatographie en phase vapeur appliquée aux mélanges obtenus dans ces condensations, nous a permis d'aboutir aux conclusions ci-dessous.

Contrairement à ce qu'on pensait, la nature du catalyseur semble avoir peu d'influence sur la répartition des principaux isomères : il n'y a jamais de spécificité, et nous obtenons des mélanges de mêmes produits, avec des surfaces de pics comparables dans tous les cas; les rendements de la condensation en produits distillant de 80 à 140° sous 12 mm Hg sont au contraire sensibles à la nature du catalyseur : Mg O (18 %), Dowex ou Allassion (25 %), BaO (35 %), tertioamylate de sodium (65 %), Li (90 %).

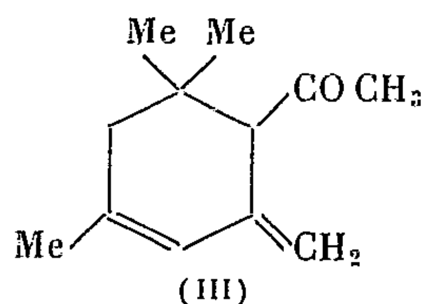
Le cas du lithium est un cas particulier, nous avons obtenu notamment, en accord avec Braude [5], l'acétyl-1 tétraméthyl-2.2.4.6 cyclohexène-4 ol-6 (IV) $C_{12}H_{20}O_2$ solide. F 73°. Masse moléculaire (camphre) : 198, ultraviolet : λ_{max} 255 mμ ($\varepsilon = 40$); 290 ($\varepsilon = 30$ dans C_2H_5OH).



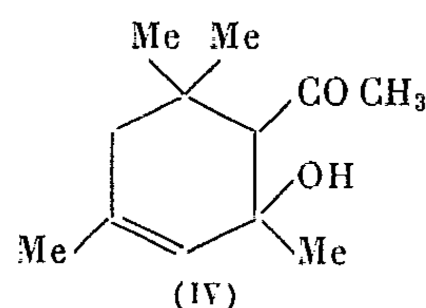
(I)



(II)



(III)



(IV)

Mais l'on peut obtenir ce β-cétol dans d'autres conditions, puisque lors d'une condensation assez douce [6] en employant la magnésie comme

catalyseur en solution benzénique, nous avons trouvé, dans une fraction passant entre 100 et 115° sous 12 mm, un corps cristallisé que nous avons identifié à celui de Braude. Nous avons pu montrer par chromatographie gazeuse la présence de ce corps dans tous les modes de condensation, sauf avec le *t*-amylate de sodium.

Nous avons procédé à divers essais de déshydratation de ce cétol :

— par l'iode, en accord avec Braude, ou par l'acide paratoluène sulfonique, nous avons obtenu l'isoxylitone (III) : l'acétyl-1 méthylène-6 triméthyl-2.2.4 cyclohexène-4, $É_{12}$ 102°; n_D^{20} 1,495, ultraviolet λ_{max}^{EtOH} 236 mμ ($\varepsilon = 9\,000$); par addition d'une goutte de potasse dans la solution alcoolique, l'isoxylitone (III) s'isomérise en (I) (apparition d'un maximum d'absorption à 296 mμ dû au chromophore diénone);

— le β-cétol cristallisé, traité par la baryte pendant 18 h, en milieu toluénique bouillant fournit un mélange d'isoxylitones dont les spectres infrarouge, ultraviolet, et l'analyse chromatographique devraient être attribués à un mélange d'isoxylitones (I) et (II).

Dans les autres cas, on obtient des isoxylitones dont deux se sont vu attribuer les formules (I) et (II) et les constantes :

I. $É_{12}$ 122-124°; n_D^{24} 1,520; d_4^{24} 0,958, semicarbazone F 155-156°. Nous avons fait une dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{22}O_4N_4$, à partir de la semicarbazone : F 156°;

II. $É_{12}$ 120-122°; $n_D^{22,5}$ 1,5221; $d_4^{22,5}$ 0,942, semicarbazone F 180°; la dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{22}O_4N_4$ obtenue à partir de la semicarbazone donne F 179°.

En hydrogénant sur du charbon palladié un mélange de ces isoxylitones préparé à l'aide de la baryte, nous obtenons une cétone déjà décrite par J. M. Conia ([1]) et qui donne à la chromatographie gazeuse un pic important (80 % environ) encadré de trois autres petits pics : $É_{15}$ 107-108°; n_D^{22} 1,458; d_4^{22} 0,884; R. M. calculée : 56,60; R. M. mesurée : 56,20, semicarbazone : F 167°, $C_{13}H_{25}N_3O$ C 65,17; H 10,37; N 17,62 pour C 65,23; H 10,53; N 17,56).

La cétone (III) hydrogénée conduit à un mélange différent de trois stéréoisomères dont deux coïncident par analyse chromatographique à deux des petits pics du diagramme précédent. Ces produits d'hydrogénation sont actuellement à l'étude.

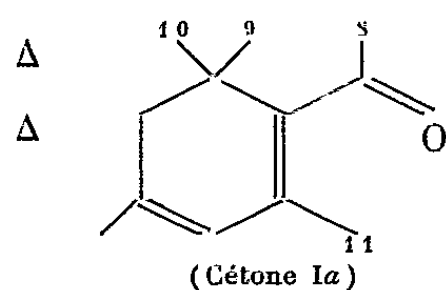
Dans tous les cas (isoxylitones, β-cétol et produits hydrogénés), la formation de bromoforme par l'hypobromite de sodium montre que ces molécules sont acétylées.

De cette étude il résulte que l'oxyde de mésityle se condense pour donner surtout deux isoxylitones ayant le même squelette carboné que le cétol (IV). Ces cétones sont surtout caractérisées par leur absorption

dans l'ultraviolet ([2]) et leurs dérivés cristallisés. λ_{max} calculé selon Fieser et Fieser : bande énone 249 mμ; bande diénone 303 mμ; on trouve λ_{max}^{EtOH} :

Δ

Δ



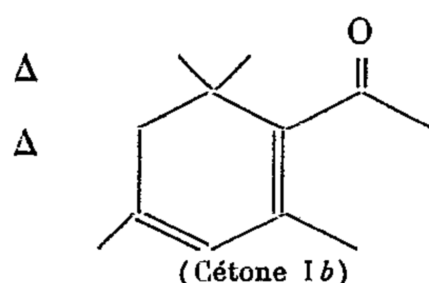
(Cétone Ia)

semicarbazone, F 156°
dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 156°

235 mμ	(4 000)	= —14
291	(13 000)	= —12
300	(28 000)	
406	(24 000)	

Δ

Δ



(Cétone Ib)

semicarbazone, F 180°
dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 179°

235 mμ	(11 000)	= —14
297	(23 000)	= — 6
301	(26 000)	
405	(25 000)	

Ces résultats dans l'ultraviolet pourraient conduire à proposer deux formes planes (I *a*) et (I *b*); mais l'examen des modèles moléculaires montre que le groupement acétyl peut prendre deux positions, son méthyle-8 étant du même côté par rapport au cycle que l'un des gem diméthyle (9 par exemple), quasi axial ou de l'autre côté. Le passage à l'une à l'autre de ces formes est empêché par la présence des deux méthyles, 10-quasi équatorial, et 11, formant butoirs; on peut alors attribuer ces deux structures aux deux isoxylitones signalées. Dans l'une et l'autre forme le chromophore diénone peut difficilement être tout à fait plan, surtout semblerait-il, en position s'cis. Une étude spectrale devrait nous permettre de choisir entre la forme plane ([8]) ou tordue ([9]).

Dans les condensations par la magnésie, la baryte et les échangeurs d'anions, à côté des deux isoxylitones principales, nous sommes en présence de deux autres produits en quantité assez importante, dont nous étudions la structure. Nous sommes ainsi bien d'accord avec les conclusions de J. M. Conia et Y. R. Naves sur les modifications à apporter à la formule (II) ([7]).

(1) J. M. Conia, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1545.
(2) J. Wiemann, Mme Sa-Le Thi-Thuan et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 908.
(3) J. Wiemann et Mme Sa-Le Thi-Thuan, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 696.
(4) J. Wiemann et Mme Sa-Le Thi-Thuan, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 697.
(5) E. A. Braude, B. F. Cotton, G. Lowe et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4054.
(6) G. Dana, *Diplôme d'Études supérieures*, novembre 1959, Paris.
(7) J. M. Conia et Y. R. Naves, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 356.
(8) R. Mecke et K. Noak, *Ber. Chem.*, 93, 1960, p. 210.
(9) E. A. Braude et E. S. Waight, *Progress in Stereochemistry*, Klyne, 1955, p. 126-176.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MINÉRALOGIE. — *Préparation à basse température d'hématite alumineuse.* Note (*) de Mlle **Simonne Caillère**, MM. **Lucien Gatineau** et **Stéphane Hénin**, présentée par M. Jean Wyart.

Lorsque le minéralogiste veut interpréter les résultats de l'analyse chimique d'une roche, il répartit les éléments entre les différentes espèces minérales reconnues. Or il arrive, dans un certain nombre de cas, et en particulier au cours de l'étude des minerais de fer sédimentaires, qu'on ne sache où placer l'alumine. Cette observation conduit à supposer que cet élément entre comme constituant de minéraux généralement considérés comme non alumineux : tel est le cas des oxydes de fer.

Toutefois, M. G. Chaudron et ses collaborateurs [1] ont montré qu'en précipitant à froid des hydroxydes de fer et d'aluminium on pouvait par recuit obtenir des oxydes de la forme $(Fe_{2-x}Al_x)O_3$.

Nous nous sommes proposés de préparer ces mêmes oxydes à basse température de manière à vérifier qu'ils peuvent se former dans des dépôts sédimentaires.

Dans ce but nous avons précipité à froid, par la soude, des hydroxydes de fer et d'aluminium à partir de solutions mixtes de chlorure ferrique et de nitrate d'aluminium de concentrations variables. Les précipités sont recueillis sur filtre, lavés rapidement, séparés en deux fractions dont l'une est séchée immédiatement tandis que l'autre est recouverte d'eau distillée et abandonnée dans une étuve à 80° pendant 8 à 10 jours. Après ce traitement, les substances sont recueillies et séchées à 105°.

On a pu préparer ainsi une série de produits cristallisés dont la teneur moléculaire en alumine varie de 0 à 11 %.

La quantité d'alumine contenue dans le précipité croît avec la concentration des solutions initiales, mais pas d'une manière linéaire. Si l'on augmente la teneur en alumine, on finit par obtenir des substances qui même après vieillissement, restent à l'état amorphe ou fournissent des mélanges d'hydroxydes. Notons par ailleurs que tous les produits non vieillis sont amorphes.

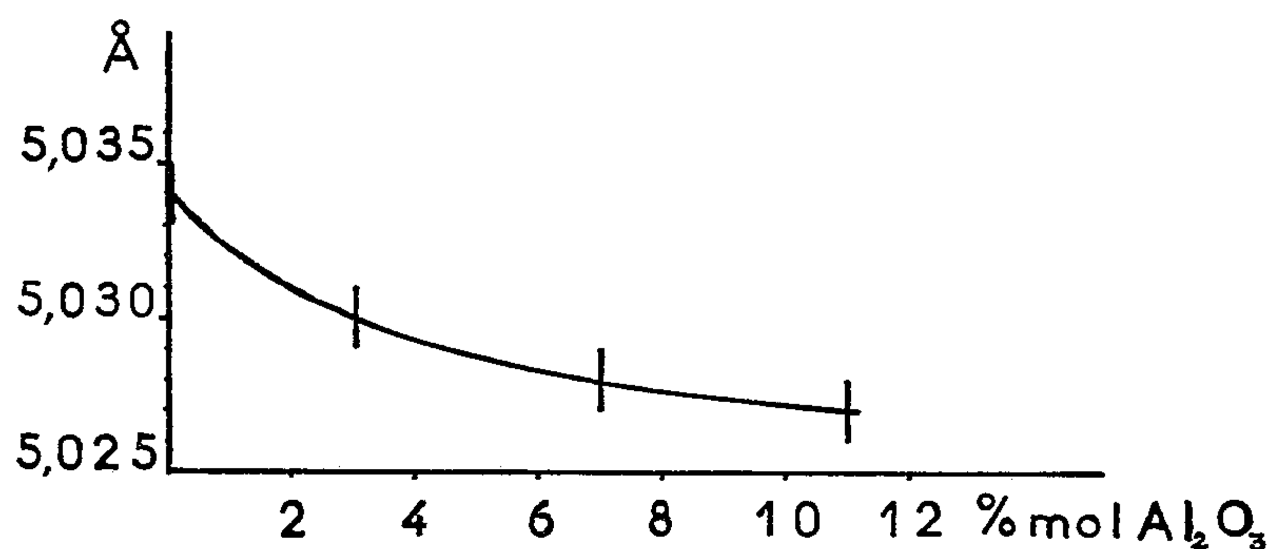
Le problème est de savoir si nous nous trouvons en présence de mélanges ou d'un oxyde mixte. On peut imaginer en effet l'existence des mélanges oxyde de fer-oxyde d'aluminium, oxydes et hydroxydes des mêmes éléments cristallisés ou non.

Les différentes tentatives effectuées pour dissoudre différentiellement l'un ou l'autre constituant n'ont pas abouti à des résultats concluants.

Un examen sommaire à l'aide des rayons X montre que les produits donnent un diagramme identique à celui de l'hématite. Toutefois étant donnée la quantité d'alumine relativement faible qu'ils contiennent, il est nécessaire d'effectuer une étude beaucoup plus fine de ces oxydes.

Tout d'abord il a été impossible de mettre en évidence des raies attribuables à un constituant autre que l'hématite.

La mesure des distances inter-réticulaires ne permet pas de déceler une variation significative de la période *c*. Par contre on constate une corrélation nette entre les valeurs de *a* et la teneur en alumine. Ce paramètre varie en effet de 5,034 Å ± 0,001 pour le produit pur à 5,027 Å ± 0,001 pour les oxydes à 11 % de Al_2O_3. On notera également que la diminution de *a* semble tendre vers une limite, ainsi que le montre le graphique ci-joint.



Nous donnons ci-dessous les paramètres de l'hématite et du corindon :

Hématite.	Corindon.
$a = 5,0345$ Å	$a = 4,758$ Å (²)
$c = 13,749$ Å	$c = 12,991$ Å (³)

Ces valeurs sont sensiblement différentes et si l'on admet qu'il s'agit d'un oxyde mixte et que les constituants agissent proportionnellement à leur présence, on pouvait s'attendre à ce que 10 % de Al_2O_3 modifient environ quatre fois plus les paramètres qu'ils ne le sont en réalité.

Nous avons chauffé pendant 2 h les produits mixtes à 1 120°. Malgré ce traitement, les raies de l'alumine ne sont pas apparues, alors qu'un mélange ne contenant que 6 % de Al_2O_3 préparé à sec montre clairement la présence des deux oxydes : hématite et corindon. Ce résultat prouve donc que l'alumine trouvée à l'analyse n'est présente ni sous la forme amorphe, ni à l'état d'hydroxyde.

Le seul test qui confirme la présence d'aluminium dans l'hématite est fourni par le comportement dilatométrique. La température correspondant à la contraction de l'échantillon croissant avec la teneur en cet élément.

Nous sommes donc conduits à admettre que l'alumine est dissimulée dans le réseau de l'hématite. La faible variation des paramètres cristallins peut être attribuée, soit à la présence d'une petite quantité d'hydroxyles, la thermobalance mettant en évidence des pertes de poids progressives variant de 2 à 4 % entre 0 et 1 000°, soit à la rigidité de la charpente d'oxygène.

En définitive, il peut se former à basse température des oxydes mixtes de la forme $(Fe_{2-x} Al_x) O_3$ avec des valeurs maximales de x paraissant de l'ordre de 0,25. Les auteurs cités (1) avaient observé un seuil analogue.

Ce fait explique donc les difficultés rencontrées dans l'interprétation minéralogique de certaines roches sédimentaires puisqu'il peut se former à basse température des minéraux réputés ferrifères dans lesquels l'alumine se trouve dissimulée.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) H. Forestier et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1264; E. Pouillard, *Ann. Chim.*, 12e série, 5, 1950, p. 164-189.

(2) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta et A. L. Mac Kay, *Clay Minerals Bulletin*, 21, 1959, p. 15-30.

(3) H. E. Swanson et P. K. Fuyat, *Nat. Bul. Standards reports*, 1953.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Interprétation structurale des formes mériédres de l'hexaméthylènetétramine et de l'iodure cuivreux.* Note (*) de MM. **Robert Cadoret** et **Jean-Claude Monier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'hexaméthylènetétramine qui a une faible énergie de réseau présente les deux formes mériédres complémentaires { 211 } également développées. L'iodure cuivreux présente un tétraèdre dont les faces correspondent aux plans structuraux iode.

Dans plusieurs publications, Kern et Monier (1), (2) ont proposé pour les formes mériédres des cristaux non centrosymétriques une interprétation théorique qu'ils ont vérifiée expérimentalement sur une dizaine de composés. L'étude sur l'hexaméthylènetétramine et l'iodure cuivreux dont nous donnons ici les résultats a eu pour but de traiter de nouveaux exemples caractéristiques.

1. L'hexaméthylènetétramine cristallise dans l'hémiédrie tétraédrique du système cubique, groupe spatial $I\bar{4}3m$ selon Andresen (3). Hartman et Perdok (4) ont déterminé les formes { 110 } et { 100 } comme formes F, les formes { 211 } comme formes S et les formes { 111 } comme formes K. Stranski (5) et Honigmann (6) ont obtenu comme formes d'équilibres { 110 }, { 100 } et { 211 }, les formes { 100 } et { 211 } apparaissant lorsqu'ils soumettent à des oscillations de température des cristaux qui présentent la forme de croissance { 110 }. Ces deux derniers auteurs n'ont pas indiqué si les deux formes mériédres { 211 } présentaient ou non un développement différent, bien qu'une de leurs photographies (5) semble suggérer la deuxième hypothèse. C'est pour préciser ce point important que nous avons repris leurs expériences.

Un tube de verre contenant quelques grammes d'hexaméthylènetétramine pulvérisé et desséché a été scellé sous un vide de 10^{-3} mm Hg. Ce tube fut ensuite placé dans un four à 80° C; une partie de sa paroi était maintenue à 70° C jusqu'à apparition des germes puis à 78° C pour obtenir la croissance de cristaux d'urotropine séparés, ces cristaux présentaient la forme { 110 }. Enfin sans changer la température du four, la zone où se trouvaient les cristaux obtenus par sublimation a été soumise à des oscillations de température dans un domaine compris entre 79 et 81° C environ.

Après avoir subi ces variations de température les cristaux présentaient les formes d'équilibres suivantes : { 110 }, { 100 } et les deux formes { 211 } également développées. La plus petite dimension des faces { 211 } est de l'ordre de 2/100e de millimètre. Les notations furent déterminées par des mesures goniométriques.

2. L'iodure cuivreux cristallise dans l'hémiédrie tétraédrique du système cubique, son groupe spatial est $F\bar{4}3m$. Les deux formes { 111 } sont des

formes F. Les cristaux furent obtenus par refroidissement d'une solution d'iodure cuivreux dans l'acide iodhydrique, ils présentent tous un seul tétraèdre dont les dimensions d'arêtes sont d'environ 1/10e de millimètre.

Nous avons établi la relation entre faciès et structure en utilisant la dispersion anomale des rayons X. Le rayonnement utilisé a été Cu $K\alpha$, et les termes correctifs de dispersion pour le cuivre et l'iode ont été empruntés à la table de Dauben et Templeton ([7]). Les coordonnées numériques employées ont été (0, 0, 0) pour Cu et (1/4, 1/4, 1/4) pour I. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant.

hkl.	$\frac{F^2 hkl}{F^2 hk\bar{l}}$ calculés.	$\frac{\text{I forme inverse}\,(*)}{\text{I forme directe}}$.
311	0,79	< 1
331	1,28	> 1

(*) Nous appelons forme directe celle qui, si elle apparaissait, correspondrait au tétraèdre observé.

Par suite du faciès tétraédrique des cristaux, l'absorption a dans le cas de la réflexion (331) une valeur supérieure à celle qui se produit pour la réflexion $(33\bar{1})$, et dans le cas de la réflexion (311) une valeur inférieure à celle qui se produit pour la réflexion $(31\bar{1})$. Sur les clichés ceci se manifeste par une différence d'intensité entre (331) et $(33\bar{1})$ plus faible que celle calculée, entre (311) et $(31\bar{1})$ plus forte que celle calculée.

Les déterminations ont été faites sur quatre cristaux, elles nous ont permis d'identifier le tétraèdre qui est $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$. Les considérations énergétiques déjà faites ([1]), ([2]) sur des espèces de même type de structure indiquent que les faces du tétraèdre $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ sont limitées par des plans structuraux iode, tandis que les faces du tétraèdre $\{111\}$, qui ne se manifeste pas, seraient limitées à des plans structuraux cuivre. En appliquant les résultats obtenus par Hartman ([8]) sur la blende dont la structure est la même que celle de l'iodure cuivreux, on obtient pour la couche atomique superficielle des faces du tétraèdre $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ un plan structural iode contenant en moyenne 7/8e des atomes et un plan structural cuivre contenant en moyenne 1/8e des atomes, alors que pour $\{111\}$ c'est l'inverse qui se produirait.

Ces deux exemples vérifient deux points de la théorie qualitative proposée par Kern et Monier ([1]), ([2]), à savoir :

a. Lorsque l'énergie de réseau d'un cristal mériègre non centrosymétrique est faible les formes mériègres complémentaires ont même développement. L'hexaméthylènetétramine qui a une structure moléculaire et une faible énergie de réseau (chaleur de vaporisation, 18,5 kcal/mole) présente les deux formes $\{211\}$ également développées.

b. Lorsque la structure comporte des ions de polarisabilité différente, des deux formes mériègres complémentaires la plus développée est celle

dont les faces contiennent l'élément le plus polarisable. Le tétraèdre qui se manifeste sur les cristaux d'iodure cuivreux correspond à celui dont les faces renferment la plus grande proportion d'ions iode ($\alpha = 7,60 . 10^{-24}$ cm^3, tandis que les ions cuivre ont une polarisabilité environ dix fois plus faible).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2388 et 2430; 241, 1955, p. 69.
(2) *Bull. Soc. Franç. Min.*, 78, 1955, p. 585; 79, 1956, p. 129 et 495.
(3) ARNE F. ANDRESEN, *Acta Crystallogr.*, 10, 1957, p. 107.
(4) P. HARTMAN et W. G. PERDOK, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 49.
(5) I. N. STRANSKI, *Discussions of the Faraday Society*, 5, 1949, p. 13.
(6) B. HONIGMANN, *Fortschr. Physik. Chem.*, 4, 1958, p. 1.
(7) C. H. DAUBEN et D. H. TEMPLETON, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 841.
(8) P. HARTMAN, *Bull. Soc. franç. Min.*, 82, 1959, p. 158.

GÉOLOGIE. — *Précisions sur le Trias du bassin de Paris.* Note (*) de M. **Jean Ricour**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans une Note récente ([1]), M. Pierre Maubeuge a présenté un schéma de la constitution géologique profonde du bassin de Paris. Il y affirme qu' « aucun argument sérieux » n'existe pour modifier des contours paléogéographiques établis par lui à la fin de 1958. De tels arguments existent pourtant, et certains d'entre eux ont déjà fait l'objet de Notes préliminaires ([2]). N'ayant étudié que « la presque totalité des forages », il est normal que l'information de cet auteur soit incomplète. Elle l'est d'autant plus que ce sont les forages occidentaux et méridionaux qui ont échappé à ses investigations et que ce sont ces Ouvrages qui, précisément, sont les plus importants (contrairement à ce qu'affirme M. Maubeuge) pour toute synthèse paléogéographique puisqu'ils sont les plus éloignés des affleurements lorrains du Trias.

Le fait le plus intéressant est la présence de faciès assimilables au Keuper supérieur dans les forages de Courgivaux, Montmirail, Château-Landon, Courgent, Rosny-sur-Seine, Saint-Illiers, Banthelu, Crouy-sur-Ourcq, Latilly, etc. sous des niveaux identifiés comme rhétiens, par leur faune, ou attribuables à l'Infralias par leur faciès. Bien qu'imparfaits, ces critères de détermination sont les mêmes que ceux dont nous disposons dans la région classique de Lorraine. La limite d'extension proposée par M. Maubeuge se trouve de ce fait reportée de plus de 150 km vers l'Ouest, ce qui n'est pas négligeable. La découverte récente de *Semionotus* sp. signalée par MM. Pareyn et Larsonneur ([3]) dans le bassin de Carentan augmente encore cette distance et prouve que mon hypothèse était restée très prudente.

Quant aux limites d'autres étages, il n'est pas étonnant que des divergences existent entre celles que propose cet auteur et les miennes puisque nous ne parlons pas des mêmes faits : de mon côté, j'ai bien précisé que « ce sont les limites ouest des faciès typiques de Lorraine » que je me suis contenté de définir; M. Maubeuge, par contre, a tracé les « limites ([4]) hypothétiques d'extension occidentale » des divers niveaux sans justifier son point de vue par des arguments paléontologiques ou de faciès.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) P. L. Maubeuge, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 878.

([2]) J. Ricour, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 3-12.

([3]) C. Pareyn et C. Larsonneur, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2397.

([4]) Certaines d'entre elles (Carbonifère sarro-lorrain, Lettenkohle, etc.) sont soulignées par des signes cabalistiques ne figurant pas dans la légende de la carte.

GÉOLOGIE. — *Présence de flyschs exotiques liés à la « quatrième écaille » près Briançon (Hautes-Alpes)*. Note (*) de M. **Marcel Lemoine**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans les « Montagnes entre Briançon et Vallouise », P. Termier [1] a décrit sous le nom de « 4e écaille » des éléments exotiques (klippes de Prorel, de Serre-Chevalier et de l'Eychauda) qui reposent généralement sur l'unité briançonnaise la plus élevée du massif [3e écaille, au sens de J. Goguel [2]].

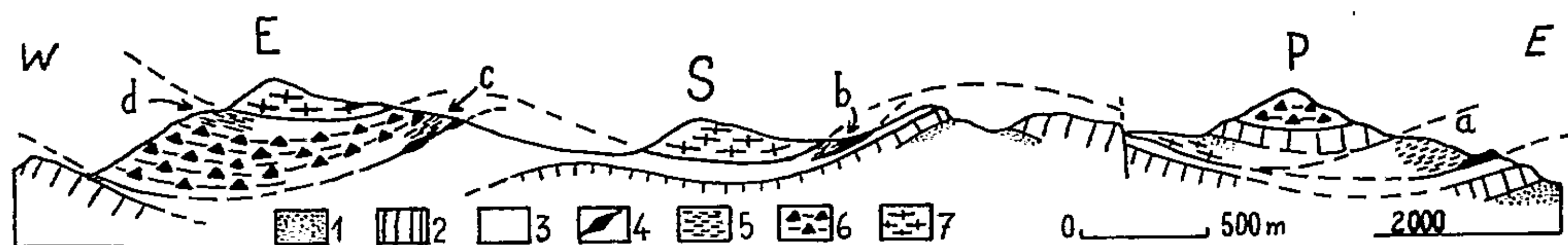
1. La klippe de *Prorel* comprend, de bas en haut et d'Ouest en Est, des micaschistes, du Verrucano, du Trias calcaire et des conglomérats à éléments cristallophylliens, permiens et surtout triasiques. L'ensemble repose (*fig.*) sur du flysch noir (*a*) qui, bien qu'associé à du gypse triasique, paraît à première vue représenter la suite stratigraphique normale de la série jurassico-crétacée sous-jacente; en réalité, comme l'avait vu Pussenot [3], il en est séparé par des lames de calcaire probablement triasique.

2. A part quelques petits affleurements de conglomérats à éléments uniquement cristallophylliens, la klippe de *Serre-Chevalier* ne comprend que des schistes cristallins; ceux-ci reposent sur du flysch noir qui appartient probablement presque partout à la 3e écaille sous-jacente. Cependant, au col entre Serre-Chevalier et le Rocher Blanc, le flysch noir à Nummulites (*b*) sur lequel reposent les micaschistes est séparé par une lame de calcaire laminé probablement triasique, des marbres en plaquettes paléocènes qui terminent la série briançonnaise du Rocher Blanc (3e écaille).

3. Ces constatations renforcent l'analogie de ces klippes avec celle de l'*Eychauda*, où l'on observe la superposition de micaschistes à une puissante formation conglomératique très particulière, associée à du flysch. A côté de débris de cristallophyllien, qui, peu ou pas roulés, dominent très largement, les célèbres *conglomérats de l'Eychauda* contiennent quelques galets de Verrucano, de quartzites et dolomies triasiques, de calcaires jurassiques, de radiolarites. Leur ciment, parfois un peu calcaire, est surtout fait de quartz et de mica « C'est très souvent un « pseudo-micaschiste » sédimentaire, résultat de la sédimentation, presque sans tri ni transport, des produits de la désagrégation des micaschistes, dont il est parfois difficile à distinguer en l'absence de galets. *A l'Est* de l'Eychauda, la base de la klippe est jalonnée par un chapelet de petits copeaux de calcaires triasiques et de marbres en plaquettes, qui la séparent du flysch noir sous-jacent. Localement, on peut observer au-dessus de ces copeaux une vingtaine de mètres de flysch noir (*c*) où des intercalations plus ou moins lenticulaires de « pseudo-micaschistes » se font de plus en plus nombreuses vers le haut, d'où l'impression d'un passage progressif de ce

flysch aux conglomérats de l'Eychauda sus-jacents. *Dans le versant ouest* de l'Eychauda, au-dessus des conglomérats et les séparant des micaschistes sus-jacents, existe [1] un autre affleurement de flysch noir (*d*) peu gréseux (30 m maximum). Ses relations avec les conglomérats sont peu claires; il ne semble pas y avoir ici de passage progressif.

4. *Le flysch exotique du Sablier.* — Au Sud de l'Eychauda, dans la chaîne de Montbrison [2], la partie supérieure de la série briançonnaise de la 3e écaille (marbres en plaquettes à microfaunes néocrétacée puis paléocène; flysch noir à Nummulites) est conservée aux sommets de la Condamine et du Sablier. Un flysch riche en grès grossiers a été signalé au Sablier [1], [2]. En effet, malgré des complications tectoniques de détail probables mais difficiles à débrouiller en raison de glissements superficiels, on se rend compte que sur le flysch noir banal qui termine normalement la série stratigraphique de la 3e écaille, repose un flysch différent, dont la base est jalonnée par des copeaux de marbres en plaquettes, calcaires jurassiques ou triasiques, quartzites triasiques. De faciès flysch noir en bas comme en haut, il est caractérisé dans sa partie médiane par de gros bancs granoclassés de grès grossiers et microconglomérats à débris cristallins : Ces grès et microconglomérats occupent une position très analogue à celle des conglomérats de l'Eychauda, dont ils pourraient représenter un faciès latéral, correspondant à un certain transport, et à un tri plus poussé du matériel détritique.



Profil simplifié passant par les klippes de Prorel (P), de Serre-Chevalier (S) et de l'Eychauda (E).

3e écaille : Verrucano et quartzites (1); Trias moyen et Jurassique (2); Crétacé et flysch (3). 4e écaille, élément inférieur : Copeaux tectoniques de base (4); flyschs exotiques (5); conglomérats de l'Eychauda (6). Élément supérieur : Schistes cristallins (7); Verrucano (1); Trias moyen (2); conglomérats de Prorel (6).

Conclusions. — Ainsi, reposant sur la 3e écaille briançonnaise, ces klippes de Prorel, de Serre-Chevalier et de l'Eychauda, auxquelles nous ajoutons celle du Sablier, comprennent en réalité plusieurs éléments tectoniques. Le profil simplifié ci-joint suggère l'existence d'au minimum deux unités superposées : Unité supérieure faite de schistes cristallins (avec couverture sédimentaire à Prorel); unité inférieure, peut-être hétérogène, faite de flyschs divers, dont tous n'ont pas forcément une origine lointaine, mais dont certains, associés aux conglomérats de l'Eychauda, ont manifestement une « patrie » voisine de celle de l'unité supérieure.

L'âge de ces flyschs exotiques est encore imparfaitement connu. Celui de Prorel (*a*) m'a montré en lame mince de très petits foraminifères évoquant

le Crétacé supérieur (Globigérines, *Globotruncana* probables); le flysch *b* est à Nummulites; des intercalations pélagiques du flysch *d* contiennent de rares très petits foraminifères néocrétacés (Globigérines, *Globotruncana*); les autres affleurements décrits se sont montrés jusqu'ici azoïques. Notons en outre la présence, dans les flyschs *a* et *c*, ainsi qu'au Sablier, de schistes rouges et verts, peut-être sans signification stratigraphique, mais qui jusqu'ici paraissent surtout associés à des flyschs non briançonnais, exotiques (Furfande, Ubaye-Embrunais), au moins en partie néocrétacés.

Quant aux *conglomérats de l'Eychauda*, où nous pouvons voir un faciès marginal de certains de ces flyschs, déposé presque sur place, il est encore bien difficile d'affirmer en toute certitude qu'ils sont nummulitiques, ou néocrétacés, ou les deux. J'ai pu localement observer vers leur base quelques lentilles de calcaires rouges riches en éléments détritiques provenant du cristallophyllien, et paraissant même passer au « pseudo-micaschiste » encaissant. Ces calcaires contiennent une microfaune à *Globotruncana* (où J. Sigal, qui a bien voulu l'examiner, a noté une association de formes évoquant le Sénonien supérieur). M. L. Moret m'a communiqué des lames minces effectuées dans les « galets de marbres en plaquettes » qu'il avait signalé dans ces conglomérats ([4]) : microfaune et faciès y sont les mêmes. Dans l'un et l'autre cas, on hésite entre poches de ciment calcaire pélagique ou galets étirés, c'est-à-dire entre un âge sénonien supérieur ou plus jeune pour la partie inférieure des conglomérats de l'Eychauda.

De toute façon, la présence dans ces calcaires à *Globotruncana* d'éléments détritiques provenant du cristallophyllien prouve que *le domaine paléogéographique d'où provient la 4e écaille était, dès le Sénonien, érodé jusqu'au socle cristallophyllien.* Cette donnée, qui s'accorde bien d'ailleurs avec l'association à des flyschs néocrétacés, devra être prise en considération pour rechercher l'origine, proche ou lointaine, de la 4e écaille.

(*) Séance du 23 mai 1960.
([1]) P. TERMIER, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1903.
([2]) J. GOGUEL, *Bull. Carte géol. Fr.*, 42, n° 203, 1940, p. 187; 43, n° 211, 1942, p. 109.
([3]) CH. PUSSENOT, Premier supplément à *La nappe du Briançonnais et le bord de la zone des schistes lustrés entre l'Arc et le Guil.* Grenoble, Imp. Générale, 1931, p. 27 et *fig.* 16.
([4]) L. MORET et F. BLANCHET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 24, 1924, p. 312.

GÉOLOGIE. — *Coupe géologique de la partie orientale de l'Himalaya du Népal, de la Plaine indo-gangétique au massif du Kangchenjunga.* Note de M. **Jean-Michel Freulon**, présentée par M. Paul Fallot.

L'Expédition française à l'Himalaya (Jannu, 1959), organisée par la Fédération française de la Montagne avec la collaboration du Club Alpin français, avait pour objectif le mont Jannu (7 710 m), important sommet situé dans la partie occidentale du massif du Kangchenjunga (Népal).

Accompagnant cette expédition en tant que géologue (Mission du Centre National de la Recherche Scientifique), j'ai pu parcourir un certain nombre d'itinéraires nouveaux dans le Népal oriental. La marche d'approche et le retour, par les crêtes du Tinjuré Danda, la vallée de la Tamar et les hautes vallées de la Thapâbu Khola et de la Yangma Khola m'ont permis d'esquisser une coupe des Chaînes himalayennes allant de la Plaine indo-gangétique (Dharan-Bazar) à la frontière tibétaine (Nord du massif du Kangchenjunga). Une reconnaissance plus détaillée de la région des hauts sommets a été entreprise au départ du village de Ghunza, au pied du Jannu, et des itinéraires isolés poussés jusqu'aux valées du Yalung et de la Kabell dans la partie sud-ouest du massif, et remontant la vallée de Kangbachen, jusqu'au glacier de Nupchu et à celui du Kangchenjunga.

En dehors des anciennes reconnaissances de G. O. Dyhrenfurth ([1]) intéressant surtout les confins tibétains, on ne possédait à ce jour que très peu de données sur la structure géologique de cette partie du Népal restée à l'écart des missions scientifiques. Par contre, à la suite notamment des travaux des géologues attachés aux Expéditions françaises à l'Himalaya de 1954-1955 (P. Bordet et M. Latreille), la zone himalayenne située plus à l'Ouest (Himalaya de l'Arun et massif de l'Everest) commence maintenant à être assez bien connue ([2]).

Le long de la grande coupe transversale décrite ici, allant de Dharan-Bazar au Nord du Jannu suivant une direction sensiblement Sud-Sud-Ouest Nord-Nord-Est, j'ai pu distinguer les éléments suivants :

1° *Les séries pré-himalayennes.* — De Dharan-Bazar à la vallée de la Tamar, la route classique des marches d'approche traverse les premières chaînes himalayennes constituées par les séries de Dharan et de Sangouri, homologues des séries des Siwaliks et de Nawakot, déjà étudiées précédemment ([3]).

2° *Un premier ensemble himalayen.* — Sur une centaine de kilomètres, on traverse une succession d'unités se recouvrant partiellement, et qui ne semblent être, comme P. Bordet l'a montré pour la région de Dhankouta et de l'Arun, que la répétition tectonique d'une unique série stratigraphique, constituée par une couverture assez peu métamorphique reposant sur des migmatites plus ou moins épaisses. Plissé, déversé vers le Sud,

cet ensemble a subi de nombreux écaillages. On peut y distinguer plusieurs unités :

— dans la partie sud de la basse vallée de la Tamar, l'anticlinal pincé de Yangsingla, le synclinal couché de Patigaon et l'anticlinal de Nurga-La;

— puis, le synclinal de la Basse-Tamar, dans l'axe même de cette rivière, recouvert par l'anticlinal de Dhankouta et la grande nappe de Tinjuré.

Ce dernier anticlinal de Dhankouta, déversé vers le Sud, recouvre complètement le synclinal de la Basse-Tamar quelques kilomètres plus à l'Est, les migmatites de l'unité de Tinjuré venant alors reposer directement sur celles constituant la carapace de l'unité de Nurga-La.

Les migmatites de la nappe de Tinjuré constituent tous les reliefs à l'Est du Tinjuré Danda jusqu'à la vallée de la Tamar. A l'Est de la crête de Pogalsang Danda, s'ouvre une grande fenêtre, dite *fenêtre de Taplejung*, mesurant une quarantaine de kilomètres du Sud au Nord. Cette fenêtre se ferme immédiatement au Nord de Taplejung, où l'on retrouve les migmatites de la nappe de Tinjuré, embréchites œillées à muscovite, biotite, grenat et disthène. La partie sud de cette fenêtre est encore inconnue, mais les migmatites semblent cependant se poursuivre vers l'Est jusque vers les crêtes de Singalila.

A l'intérieur de la fenêtre de Taplejung apparaissent des séries épimétamorphiques : micaschistes à biotite et muscovite, puis puissante série de schistes verdâtres à muscovite et chlorite, puis de schistes séricíteux, avec passées locales de niveaux quartzitiques. Il est difficile d'essayer de retrouver ici les séries types de la couverture de l'ensemble du Bas-Himalaya décrites dans l'Arun ([3]), sauf peut-être dans la partie sud-ouest de cette fenêtre, vers le confluent de la Tamar et de la Koya Khola, où des horizons quartzitiques pourraient être considérés comme les équivalents des « quartzites inférieures » de l'Arun, alternant avec des phyllades verdâtres; nos itinéraires semblent cependant être restés à l'écart des zones centrales.

3° *Un deuxième ensemble himalayen.* — Il est constitué par une puissante série de gneiss ectinites à grenat, disthène et sillimanite (gneiss de la Haute-Tamar), avec, localement, quelques lentilles de cipolins à minéraux. Ces gneiss recouvrent toutes les unités précédentes suivant un front de charriage, repéré sur 30 km d'Est en Ouest, de Taplethok à Yamphodin. Dans leur partie supérieure, les gneiss se migmatisent de plus en plus (un front de migmatisation est bien visible notamment dans la partie centrale de la Thapâbu Khola) et passent aux ectinites œillées de la région de Walungchung et de Ghunza. Épaisses de 3 000 à 4 000 m, ce sont ces séries d'ectinites qui forment la majeure partie du massif du Kangchenjunga.

Dans le haut de cette dernière série, s'est injecté un granite à grain fin, à biotite et tourmaline, accompagné d'aplites et de pegmatites. Épais de 300 à 600 m environ dans le massif du Jannu, il forme une lame intrusive d'épaisseur décroissante du Nord vers le Sud. Ce granite injecte les gneiss

sous-jacents sur au moins 500 m, ainsi que les gneiss qui le surmontent, mais sur une moindre épaisseur semble-t-il. Il constitue, dans le Sud du massif, la partie centrale de nombreux sommets comme le Ratong, le Kabru et le Talong, et se suit à l'intérieur même du massif, dans le Kangchenjunga, le Kangbachen Peak et de nombreux autres sommets. Plus au Nord, il réapparaît vers la frontière tibétaine, dans les massifs du Nupchu et du Châbuk et se poursuit au Tibet, vers le Khar Chu et le La Char.

Ce granite est recouvert par des gneiss œillés, injectés de nombreux filonnets de pegmatites, d'aplites et de granite et montrant en outre de nombreuses passées de gneiss noirs surmicacés, de biotitites et d'amphibolites (crête sommitale du Jannu par exemple). Par endroits, ces gneiss et amphibolites partagent même le granite en plusieurs bandes superposées.

Les séries sédimentaires analogues aux séries de l'Éverest, n'affleurent que bien plus au Nord à partir du Jongsong Peak (7 459m) d'après G. O. Dyhrenfurth ([1]).

([1]) G. O. DYHRENFURTH, *Unsere Expedition*, 1930, Berlin, 1931.
([2]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1400 et 1594.
([3]) P. BORDET et M. LATREILLE, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5, 1955, p. 529-542.

GÉOLOGIE. — *Les dépôts de courants de turbidité, le flysch et leur signification tectonique.* Note (*) de MM. **Wladimir D. Nestéroff** et **Bruce C. Heezen** (¹), présentée par M. Pierre Pruvost.

Les dépôts par courants de turbidité qui se forment actuellement dans les plaines abyssales sont identiques aux flyschs des géosynclinaux. Ils se déposent cependant en absence de toute manifestation orogénique.

L'examen de nombreuses carottes du *Lamont Geological Observatory* (Université de Columbia, New-York), prélevées par les bâtiments océanographiques *Atlantis* et *Vema* dans les parties profondes des océans, nous a permis de dégager quelques caractéristiques des dépôts de courants de turbidité ou *turbidites.*

Dans les mers actuelles, les courants de turbidité entraînent, à partir des zones littorales ou peu profondes, d'importantes masses sédimentaires vers les grands fonds, où leur accumulation efface le relief et conduit aux plaines abyssales (²). Toutes les carottes prélevées dans ces plaines se présentent d'une façon analogue. Il s'agit de dépôts cycliques dont chaque séquence lithologique est définie par les caractères suivants :

1° Les séquences sont granoclassées de bas en haut et leurs limites nettes.

2° Les débris d'organismes littoraux (coquilles, algues calcaires, etc.), lorsqu'ils sont présents, sont classés selon leur dimension avec les graviers ou les sables.

3° La répartition des Foraminifères est très curieuse. Dans la partie inférieure de la séquence généralement formée (de bas en haut) de sable, de sablon, puis de vase, les Foraminifères sont rares ou absents. Lorsqu'on en trouve ils sont concentrés en *couches* interstratifiées entre les sables fins de 250 μ environ. Dans la partie supérieure de la séquence, formée uniquement de vase, et ne présentant aucune solution de continuité avec la vase sous-jacente de la même séquence, apparaissent brusquement des Foraminifères en quantité appréciable. Enfin, la séquence se termine par une fine couche (1 mm) de Foraminifères et de Ptéropodes, ces organismes sont en bon état et les Ptéropodes sont disposés à plat par rapport à la stratification.

4° On observe souvent de nombreux débris végétaux au milieu des sables ou des sablons. Ces débris indiquent une origine fluviatile ou deltaïque du matériel des turbidites et permettent de les différencier de celles dont le matériel provient des sédiments du plateau continental.

5° Dans les cas de sédiments terrigènes (sables quartzeux) la proportion de calcaire augmente de bas en haut, car les vases terrigènes contiennent toujours une certaine proportion de calcaire (20 à 40 %), tandis que des sables ou sablons quartzeux en contiennent beaucoup moins.

6° La partie supérieure des séquences présente souvent, lorsqu'elle est formée de vase, des traces d'organismes perforants. Ceux-ci ne pénètrent jamais dans les sablons.

D'après Growell, chaque séquence correspondrait à deux mécanismes de dépôt très différents ([3]). La partie inférieure (sable et vase) aurait été déposée par un courant de turbidité, tandis que la partie supérieure (vase uniquement) serait due à un dépôt particule par particule. Ainsi, lors du dépôt des anciens sédiments littoraux en zone abyssale par un courant de turbidité, les Foraminifères qu'ils renferment sont triés et déposés selon leur flottabilité en couches interstratifiées au milieu des sables fins. Tous les Foraminifères de la partie inférieure de la séquence se trouvent donc concentrés en certains niveaux. Par contre, durant la sédimentation pélagique qui succède, les Foraminifères sont ensevelis au fur et à mesure que la vase se dépose et disséminés dans sa masse. Mais il est aussi possible que chaque séquence ne représente qu'un dépôt par courant de turbidité seulement, hypothèse qui expliquerait mieux la couche d'organismes au toit.

L'examen de centaines de carottes comportant chacune de 10 à 30 séquences et provenant de diverses plaines abyssales fort éloignées les unes des autres, comme celle de Hatteras (Est des États-Unis), de Sigsbee (golfe du Mexique), de la Colombie (mer des Antilles) ou du Tage (Ouest du Portugal), nous permet d'affirmer que ces caractères pétrographiques sont caractéristiques des dépôts par courants de turbidité. Bien qu'ils soient parfois tous présents, il arrive que certains d'entre eux manquent. Toutefois un examen minutieux, basé sur l'un ou l'autre des caractères, permet de retrouver les limites des séquences.

Il y a quelques années Kuenen ([4]), avec d'autres auteurs, avait proposé l'assimilation des *turbidites* des mers actuelles aux roches géologiques appelées *flyschs*. Basée sur des expériences de laboratoire reproduisant le granoclassement, cette belle hypothèse de travail fut peu à peu étayée par les résultats des investigations dans les mers profondes ([5]). Malheureusement ces travaux ne signalaient que le granoclassement cyclique, s'intéressant surtout aux mécanismes de dépôt, et la seule étude pétrographique détaillée ([6]) concernait les bassins californiens, dont les dépôts semblent présenter des caractères locaux. Certains auteurs nourrissant encore des doutes quant à la signification des turbidites, il nous a paru nécessaire de faire un essai de synthèse micrographique comparative. Nous avons été ainsi conduits à définir les séquences lithologiques des turbidites par un certain nombre de caractères. L'examen des flyschs permet de retrouver tous ces caractères ([7]). Il y a donc entre les turbidites modernes et le flysch une correspondance point par point d'un *faisceau de caractères pétrographiques*, c'est-à-dire de faciès. La fréquence statistique de cette correspondance semble suffisamment élevée pour considérer désormais l'identification de ces deux formations comme définitivement acquise.

En conclusion, les flyschs des géosynclinaux inclus dans des cratons, les turbidites des bassins côtiers actuels (⁶) et ceux des plaines abyssales présentent un même faciès pétrographique caractérisé essentiellement par le *mode de dépôt* : le courant de turbidité. Aussi l'apparition du faciès flysch ne se produit pas obligatoirement à un moment déterminé de l'évolution orogénique d'un géosynclinal. Elle est simplement reliée à l'ensemble des phénomènes qui déclenche des courants de turbidité. Notamment, le volume souvent considérable d'un flysch témoigne d'une érosion très active quelque part sur le globe et il semble logique de relier ce brusque déclenchement de l'érosion à une brusque surrection des massifs intéressés, qui d'ailleurs peuvent être fort éloignés des sillons où se dépose le flysch. Enfin, il convient de remarquer que les sillons géosynclinaux constituent d'excellents pièges à turbidites et que les zones liminaires des cratons où ils se trouvent sont automatiquement prédestinés à évoluer en chaînes de montagne. Il existe toutefois d'autres types de pièges et des flyschs se forment actuellement en l'absence d'activité orogénique. Mais comme la tectogénèse exonde les dépôts, elle nous permet d'observer surtout les flyschs liés aux géosynclinaux et à leur orogénèse, laissant pour le moment au fond des abîmes les autres types.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Lamont Geological Observatory, Palisades, New-York, Contribution 401.

(2) HEEZEN et al., *Geol. Soc. Amer.*, sp. pap. nº 65, 1959, p. 55.

(3) *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 66, 1955, p. 1351-1384.

(4) KUENEN et MIGLIORINI, *J. Geol.*, 58, 1950, p. 91-127.

(5) EWING et al., *Amer. Ass. Pet. Geol.*, Habitat of Oil, 1958, p. 995-1053; BOURCART et GLANGEAUD, *C. O. E. C.*, X, 10, 1958, etc.

(6) GORSLINE et EMERY, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, 1959, p. 279-290.

(7) TERCIER, *Eclog. geol. Helv.*, 40, 1947, p. 164-198; DZULYNSKI et al., *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, 1959, p. 1089-1118.

SÉISMOLOGIE. — *Calcul de la dispersion des ondes de Love de grande période à la surface de la Terre.* Note (*) de Mme **Nelly Jobert**, transmise par M. Charles Maurain.

Les résultats de la présente Note font suite à un travail antérieur [1], [2].

1. Modèle de I. Lehmann. — Le modèle utilisé est voisin du modèle de Terre proposé par I. Lehmann [3], pour représenter les observations d'ondes S; il en diffère par la vitesse dans la croûte continentale [identique ici à celle du modèle de Gutenberg continental déjà utilisé [2]], et l'absence de discontinuité à 410 km de profondeur. La vitesse des ondes S croît de 4,62 km/s sous la croûte, à 4,65 km/s à une profondeur de 140 km. Une couche à faible vitesse (W = 4,30 km/s) se situe entre 140 et 220 km de profondeur. La vitesse croît ensuite à partir de 4,75 km/s à 220 km de profondeur, et reprend les valeurs du modèle de Gutenberg à partir de 500 km de profondeur.

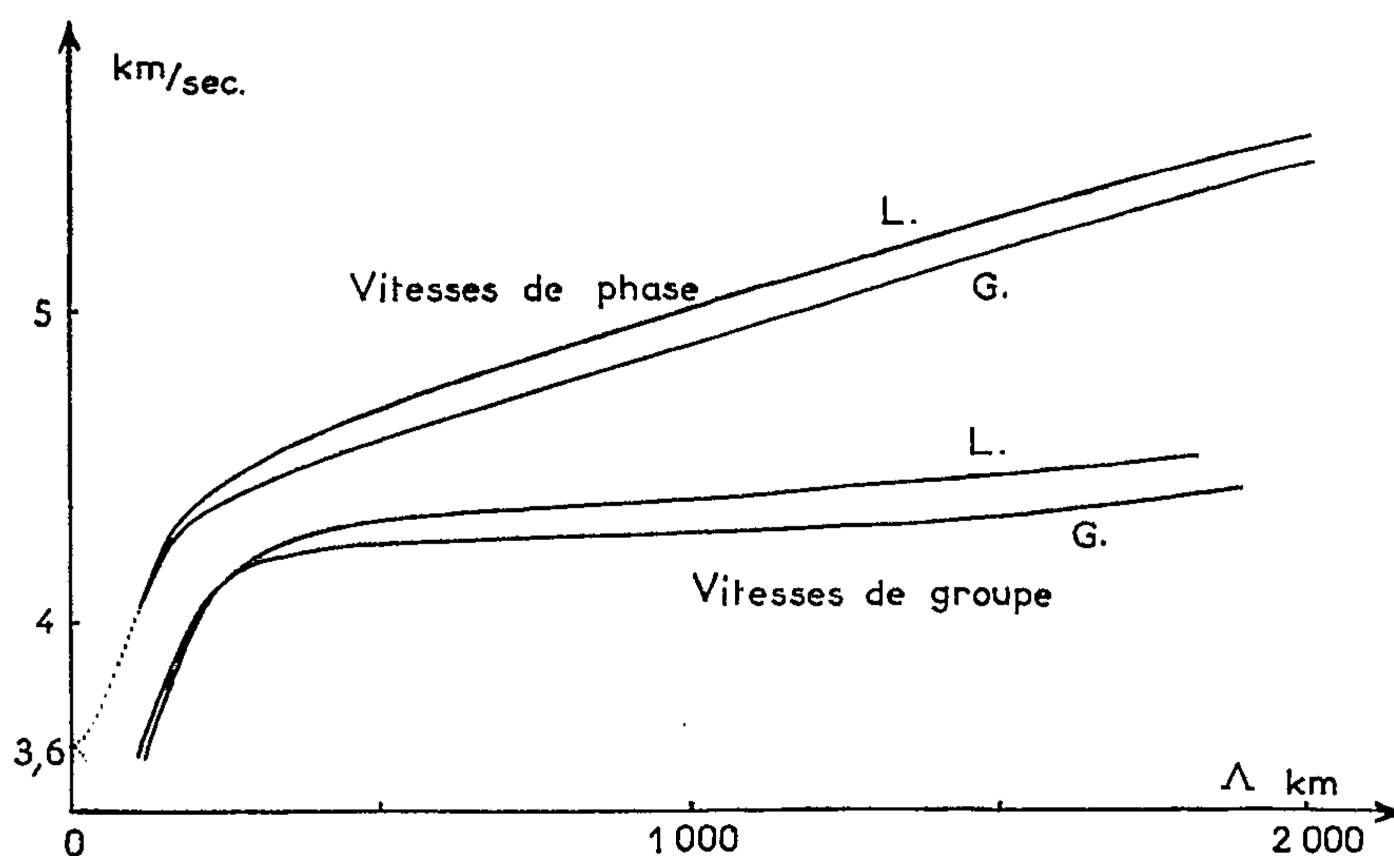


Fig. 1.

Les résultats, pour le mode fondamental, ont été comparés avec ceux du modèle de Gutenberg continental sur la figure 1. Les vitesses de groupe des deux modèles (L, Lehmann; G, Gutenberg) sont très voisines pour les longueurs d'onde inférieures à 300 km ($T < 70$ s) et seraient sans doute en meilleur accord avec les observations si l'on avait pris dans la croûte une vitesse de 3,55 km/s au lieu de 3,6 km/s. Pour les longueurs d'onde plus grandes, le modèle de I. Lehmann donne des vitesses plus grandes. La vitesse de groupe est plus voisine de la vitesse observée pour les ondes de Love continentales de grande longueur d'onde.

2. Modèle océanique [modèle de B. Gutenberg [1]]. — A. *Comparaison avec le même modèle, continental.* — La croûte océanique a une épaisseur de 6 km (W = 3,71 km/s); elle est recouverte d'une couche d'eau de même épaisseur. Sous la croûte la vitesse décroît à partir de 4,606 km/s et suit la loi de variation adoptée pour le modèle continental à partir de 104 km de profondeur. Le calcul a été fait pour le mode fondamental et le premier

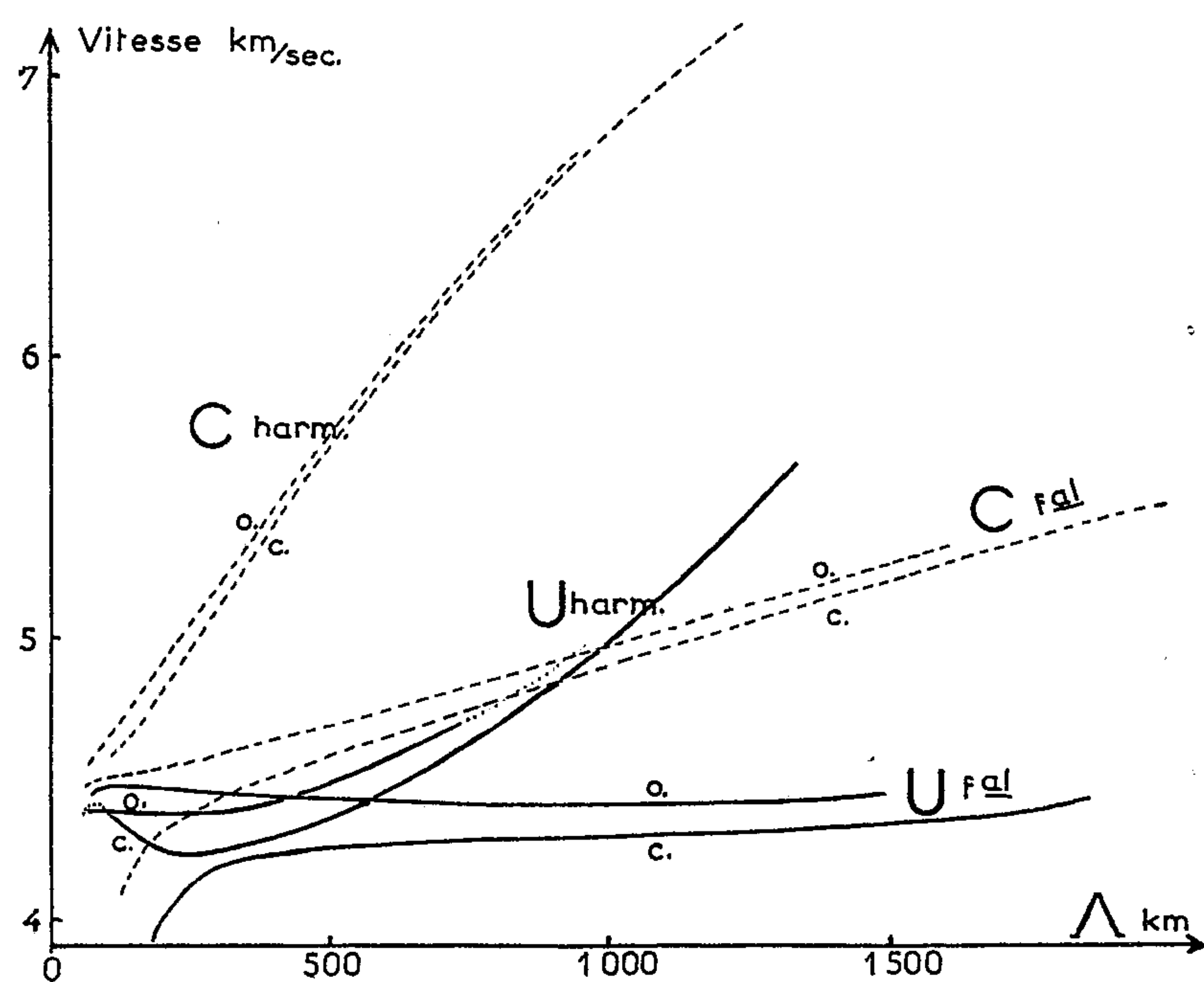


Fig. 2.

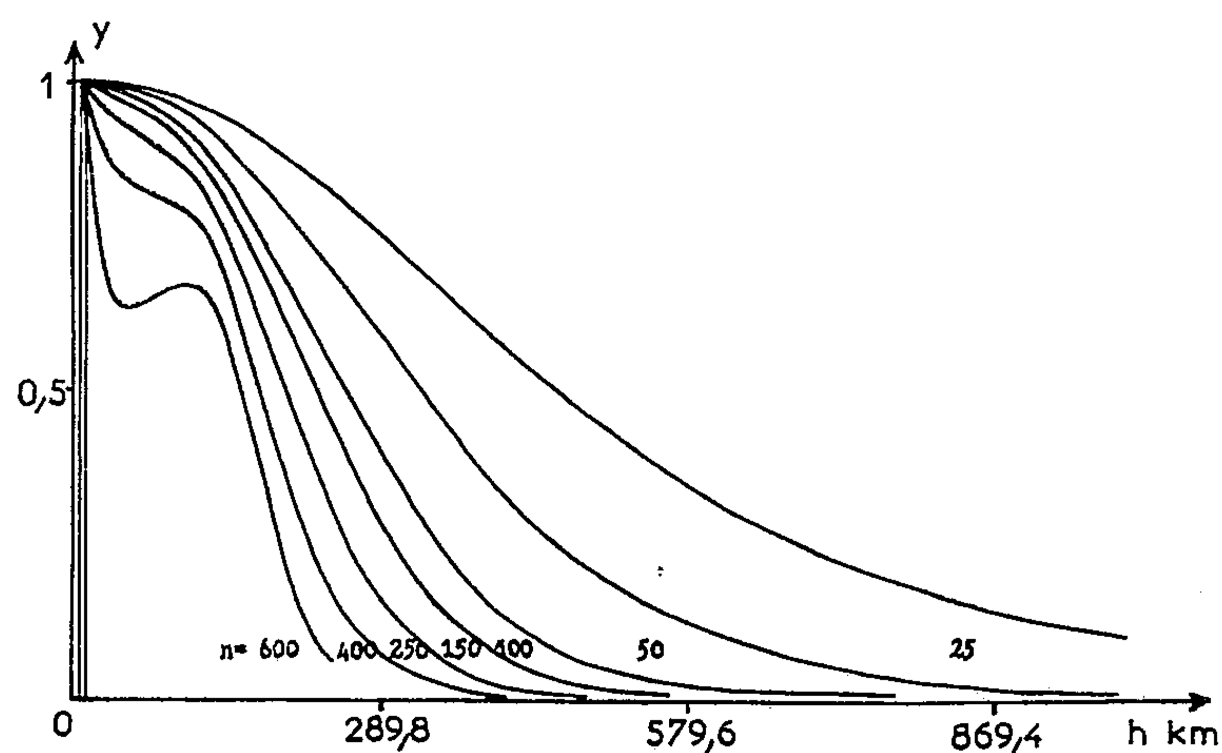


Fig. 3.

harmonique. Pour les longueurs d'onde de quelques centaines de kilomètres, les vitesses de phase C et les vitesses de groupe U (*fig.* 2) sont plus grandes pour le modèle océanique que pour le modèle continental. La différence diminue quand la longueur d'onde augmente.

Vitesse de groupe. — Mode fondamental : Les ondes de quelques centaines de kilomètres de longueur sont beaucoup moins dispersées pour le modèle océanique (pour avoir l'effet de la croûte océanique il aurait fallu augmenter l'indice *n* au-delà de 600, et la convergence du calcul est alors très lente). La variation de la vitesse de groupe océanique présente le caractère singulier (dû à la présence d'une couche à grande vitesse entre la couche superficielle et la couche à faible vitesse) d'un maximum vers T = 30 s (U ≠ 4,5 km/s), suivi d'une branche à dispersion inverse mais très faible. Le minimum de U (4,4 km/s), très plat, se situe vers 3 mn de période.

Premier harmonique : Contrairement à ce qui se passe pour le mode fondamental, c'est la courbe océanique qui montre une variation plus régulière, avec un palier horizontal remplaçant le maximum et le minimum (entre T = 15 s et T = 75 s, la vitesse de groupe reste très voisine de 4,38 km/s).

B. *Variation de l'amplitude du déplacement avec la profondeur* (*fig.* 3) *pour le mode fondamental.* — La fonction Y (amplitude = Y × *r*) présente dans le domaine de longueurs d'onde de l'ordre de 100 km une particularité propre au modèle océanique : un maximum secondaire apparaît à une profondeur voisine de celle de la couche à faible vitesse; on peut remarquer aussi que le maximum de vitesse de groupe se place dans le même domaine de longueurs d'onde. Le guide d'ondes constitué par la couche à faible vitesse peut donc dans certaines conditions être excité à partir de la surface.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) N. JOBERT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1222.

(2) N. JOBERT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1014.

(3) I. LEHMANN, *The S phase and the Structure of the upper mantle*, Communication à la 5e Assemblée générale de la Commission Séismologique Européenne, Alicante, 1959.

(4) B. GUTENBERG, *Bull. Seism. Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 223.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Relations entre la hauteur de la tropopause et l'activité solaire.* Note de M. **Ishtiaq Rasool**, présentée par M. Jean Lecomte.

La hauteur de la tropopause croît, quand le nombre de taches solaires augmente et d'autant plus que la latitude est plus basse. La répartition géographique fait apparaître une influence de l'équateur magnétique.

La recherche de relations entre les phénomènes observés sur le Soleil et ceux qui se produisent dans la basse atmosphère, malgré l'apport de l'Année Géophysique Internationale, a donné des résultats assez décevants ([1]) surtout si l'on porte son attention sur l'activité magnétique.

Cependant Stranz ([2]) a pu montrer que la hauteur de la tropopause à Léopoldville croît en même temps que l'activité solaire (nombre de taches) pour les années 1955 à 1958.

Nous avons voulu voir si cet effet s'observe également aux hautes latitudes et, pour cela, nous avons choisi une série de stations dont les longitudes ne soient pas trop différentes :

Trappes (48° 46 N, 02° 02′ E);
Alger (36° 48 N, 03° 00 E);
Colomb-Béchar (31° 36 N, 02° 13 W);
Dakar (14° 40 N, 17° 26 W);
Bangui (04° 22 N, 18° 34 E);
Léopoldville (04° 04 S, 15° 00 E).

Afin d'avoir des données suffisamment homogènes, nous avons dû les ramener aux mêmes valeurs; ainsi la hauteur de la tropopause est exprimée en mètres géopotentiels; la période d'observation s'étend de 1954 à 1958. Toutes les données (hauteur de tropopause et nombre de Wolf) ont été exprimées en moyennes mensuelles, puis on a effectué les moyennes glissantes sur 13 mois afin d'éliminer les fluctuations et aussi, au moins partiellement, la variation saisonnière de la hauteur de la tropopause. La variation du nombre de taches passe ainsi de 4 en 1954 à 190 à la fin de 1957, époque du maximum.

En portant en abscisses le nombre de Wolf et en ordonnées la hauteur de la tropopause pour une station, la variation de la hauteur de la tropopause se place assez bien sur une droite de pente positive.

Bien entendu les hauteurs sont d'autant plus élevées que la latitude est plus basse, fait connu depuis longtemps. Mais on constate aussi que la variation avec le nombre de taches est d'autant plus grande que la latitude est plus basse.

Ainsi à Trappes, il n'y a à peu près pas de variation; à Alger la pente de la droite est faible : 0,22; à Colomb-Béchar : 0,24; à Bangui : 0,67;

à Léopoldville : 0,62. Seul Dakar fait exception, on ne constate pas de variation, mais les données sont incomplètes (seulement jusqu'en 1956).

Mais en regardant les choses de plus près, nous voyons que ce n'est pas l'équateur géographique qui marque le maximum de la variation. En effet, la hauteur à Bangui est nettement plus élevée qu'à Léopoldville et les deux stations sont à 4° N et S de l'équateur; et la pente à Bangui est plus forte qu'à Léopoldville. La hauteur moyenne à Léopoldville est la même qu'à Dakar (15° N). Or, sur le méridien de Bangui et de Léopoldville, l'équateur magnétique se trouve à 10° N environ.

Si donc nous considérons les distances de l'équateur magnétique, nous trouvons une variation de la hauteur de tropopause avec le nombre de taches solaires, passant par un maximum pour cet équateur magnétique, les phénomènes étant symétriques de part et d'autre (sauf la pente à Dakar).

(1) J. London, I. Ruff et L. J. Tick, *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 1827.
(2) D. Stranz, *J. Atm. Terr. Phys.*, 16, 1959, p. 180.

MYCOLOGIE. — *La reproduction du* Leptosphæria rusci *(Wallr.) Sacc. en culture pure.* Note (*) de M. **Louis Lacoste**, présentée par M. Roger Heim.

Leptosphæria rusci (Wallr.) Sacc. a été cultivé en présence de diverses sources carbonées et azotées, en vue de préciser les facteurs nutritionnels intervenant dans sa reproduction. La cellulose, le KNO_3 et l'aneurine ajoutés à un milieu minéral permettent d'obtenir de nombreux périthèces.

Leptosphæria rusci (Wallr.) Sacc. a été isolé : 1° à partir d'asques et d'ascospores récoltés à la forêt de Bouconne (Haute-Garonne) sur le *Ruscus aculeatus* L. et au Jardin des Plantes de Toulouse sur le *Ruscus hypoglossum* L.; 2° à partir de sa forme conidienne du type *Coniothyrium* selon Müller et Tomaševič [1] ou *Diplodia* selon Verona et coll. [2], trouvée sur le *R. aculeatus* de la forêt de Berdoues (Gers).

Ces trois souches cultivées sur milieux naturels ont donné les mêmes résultats à savoir : 1° une production rapide et abondante de pycnides sur carotte; 2° une formation de périthèces en quantité variable et d'une manière accidentelle sur moût de bière, gélose d'avoine et de maïs, sur cladodes de *Ruscus.*

Ces résultats confirment l'identité des trois souches et corroborent les travaux de Bertini [3] qui a obtenu accidentellement sur milieux naturels et synthétiques des périthèces de cet Ascomycète isolé du *R. hypoglossum.*

Dans le présent travail on a cherché à définir un milieu synthétique induisant à volonté la reproduction du *L. rusci* et constitué par :

Un milieu minéral : H_2O, 1000 ml; KH_2PO_4, 1,5 g; $H_2Ca(PO_4)_2$, H_2O, 0,8 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,5 g; $FeSO_4$, $7H_2O$, 0,02 g; $MnSO_4$, $7H_2O$, 0,02 g; $ZnSO_4$, $7H_2O$, 0,02 g; $CuSO_4$, $5H_2O$, 0,01g.

Une source carbonée : glucose, maltose, saccharose, amidon, au taux de 1 % et cellulose sous forme de bandes de papier filtre sans cendres Durieux n° III, ont été employés séparément comme sources de carbone. Le taux de 1 % a été déterminé au cours de l'expérimentation, les doses supérieures ou inférieures entraînant une exubérance mycélienne ou une abondante formation de pycnides au détriment de la formation des périthèces.

Une source azotée : KNO_3, bitartrate d'ammonium, des acides aminés : cystéine, aspartique, glutamique, sérine, glycocolle, thréonine, α-alanine, proline, γ-aminobutyrique, lysine, arginine, ou amidés : asparagine et glutamine, ont été expérimentés isolément en présence d'une seule source de carbone, au taux de 0,005 g % d'azote qui s'est avéré le plus favorable.

Un apport vitaminique est apparu nécessaire et j'ai essayé séparément l'aneurine à raison de 100 µg/l; la biotine, 5 µg/l, et un complexe vitaminique constitué d'aneurine, 100 µg/l, riboflavine, 100 µg/l, nicotyl-

amide, 300 µg/l, pyridoxine, 70 µg/l et pantothénate de calcium, 250 µg/l

Conditions culturales : les cultures furent effectuées en tubes droits de 20/250 mm, sur 20 ml de milieu gélosé à 2 %, à un pH de 5,5, stérilisé à 105° C pendant 25 mn. Les tubes ensemencés à l'aide d'une petite quantité de conidies prélevées sur carotte étaient placés dans une étuve obscure à 25° C.

Résultats. — 1° *Apport vitaminique.* — La production régulière et abondante de périthèces exige la fourniture de 100 µg/l d'aneurine. La biotine et le complexe vitaminique s'avérèrent moins actifs que l'aneurine. Il est à noter que cet apport est d'autant plus nécessaire que la souche utilisée est plus ancienne, fait déjà signalé par Hawker [4]. Sans aneurine l'organisme se développe très peu sur les diverses sources, sauf sur cellulose où il produit une faible culture mycélienne avec un petit nombre de pycnides et de périthèces.

2° *Influence de la source carbonée.* — En présence d'aneurine, le glucose, le maltose, le saccharose et l'amidon donnent en quelques jours une abondante production de pycnides. Au bout d'un mois on constate l'existence éparse d'ébauches de périthèces arrêtées dans leur développement et présentant une dégénérescence lipidique. Le mycélium est également gonflé et riche en lipides. Sur cellulose avec aneurine, dans les mêmes délais, on note une abondante production de périthèces mûrs et richement garnis d'asques et d'ascospores envahissant tout le tube.

3° *Influence de la source azotée.* — Les résultats rapportés ici sont ceux obtenus en présence de cellulose et d'aneurine. Après un mois, les périthèces sont présents sur la plupart des sources étudiées. Très nombreux sur KNO_3, on les trouve en nombre décroissant sur bitartrate d'ammonium, thréonine, arginine, proline, sérine, glycocolle. Sur le nitrate les conceptacles formés ont un aspect régulier, globuleux, présentant des ascospores identiques au type naturel. Sur les autres sources azotées, à côté de périthèces types on rencontre des fructifications difformes, allongées, à deux ou trois orifices et contenant des ascospores aberrantes.

Discussion. — Les glucides simples comme le glucose et le maltose conviennent pour obtenir un bon développement mycélien et une formation abondante de pycnides, mais la reproduction semble exiger une source de carbone plus complexe : la cellulose. Dans la nature, l'apparition du champignon sur les cladodes du *Ruscus* débute par une tache rougeâtre dont le centre se dessèche quand les pycnides se forment. Rapidement la tache desséchée s'élargit, on ne trouve plus de pycnides mais des périthèces en grand nombre sur un substrat vraisemblablement réduit en grande partie à des tissus cellulosiques. Les conditions de la reproduction en culture pure seraient calquées sur le processus naturel. Le glucose, de plus, entraînerait une déviation métabolique avec enrichissement lipidique. Il conviendrait sans doute d'utiliser comme Hawker [5], Buston

et coll. [6] des activateurs de croissance tels que les hexoses-phosphates pour parvenir à de meilleurs résultats.

La cellulose s'avère donc être la meilleure source de carbone et les nombreuses substances de croissance qu'elle contient, comme l'ont affirmé divers auteurs, ne sembleraient pas jouer un rôle dans le cas présent.

La nature de la source azotée est également très importante. En présence de cellulose et d'aneurine une production rapide (en 18 jours) et abondante de périthèces mûrs et bien constitués est obtenue avec KNO_3. En comparaison, les acides aminés induisent une très abondante production de pycnides avant la formation de périthèces moins nombreux et souvent anormaux. L'action bénéfique du nitrate sur la formation de ces organes sexués irait à l'encontre des résultats rapportés par Hawker [7] et par Hirsch [8] qui verrait en ce composé « un inhibiteur spécifique du cycle sexuel » chez le *Neurospora crassa*. Il convient de remarquer que KNO_3 est ici employé à un taux faible : 0,360 g/l par rapport au taux employé par ces auteurs. Par ailleurs le *L. rusci* formant ses périthèces sur un végétal nécrosé, donc à un stade saprophytique, serait moins exigeant au regard de la source azotée dans sa phase de reproduction qu'au cours de sa multiplication végétative.

En conclusion, le milieu optimal pour la production des périthèces chez le *Leptosphæria rusci* serait constitué par un milieu minéral additionné de cellulose, de NO_3K et d'aneurine.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) MÜLLER et TOMAŠEVIČ, *Phytopath. Z.*, 29, 1957, p. 287.
(2) VERONA et BERTINI, *Atti Inst. Bot. Univ. Pavia*, 14, 1957, p. 219.
(3) BERTINI, *Agri. Ital.*, 11, 1957, p. 61.
(4) HAWKER, *Ann. Bot.*, nouv. série, 8, 1944, p. 179.
(5) HAWKER, *Ann. Bot.*, nouv. série, 12, 1948, p. 77.
(6) BUSTON et coll., *J. Gen. Microbiol.*, 15, 1956, p. 194.
(7) HAWKER, *The physiology of reproduction of Fungi*, Cambridge, 1957.
(8) HIRSCH, *Physiol. plant.*, 7, 1954, p. 72.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

MYCOLOGIE. — *Sur le développement des apothécies du Discolichen* Pertusaria pertusa *Tuck.* (= P. communis *D. C.*). Note (*) de Mme Marie-Agnès Letrouit-Galinou, présentée par M. Roger Heim.

Le Discolichen *P. pertusa* est caractérisé, entre autre, par ses apothécies qui, restant immergés à l'état adulte dans des verrues polycarpiques de structure thalline, s'ouvrent chacune à l'extérieur par un orifice punctiforme.

Au premier stade du développement, apparaît sous la couche gonidiale du thalle un plexus d'hyphes entremêlées à paroi épaisse et à lumière cellulaire étroite : c'est l'ébauche d'un ascostroma (*a*). Au centre se trouvent quelques cellules renflées, premiers éléments de l'appareil ascogonial. Elles donnent naissance à des filaments pluricellulaires, formant d'abord une masse centrale, unique, ensuite plusieurs pelotons ascogoniaux (*pa*), terminés chacun par un trichogyne (*tr*) dressé (*fig.* 2). Ces pelotons se répartissent dans la base de l'ascostroma. Celui-ci s'épaissit au sommet en un dôme prosenchymateux.

Bientôt (*fig.* 1 et 2), autour de chaque peloton ascogonial, apparaît, dans l'ascostroma, un réseau paraphysogène (*rp*), homologue à celui décrit par Jones [1] chez le *Rhytisma acerinum* dans les jeunes loges du stroma, et constitué d'hyphes minces anastomosées entre elles, s'étendant du plancher stromatique peu épais (*pl*) au toit (*t*) en dôme. Chacun des ensembles « peloton ascogonial-réseau paraphysogène » constitue l'ébauche d'une apothécie indépendante.

Les apothécies ainsi ébauchées se logent dans des saillies latérales de l'ascostroma dont elles provoquent la formation, et dont leur croissance a pour effet d'étirer et amincir la paroi stromatique, qui finalement disparaît (*fig.* 3 et 4). Le peloton ascogonial se résorbe; le réseau paraphysogène se tasse à la base autour des premières hyphes ascogènes. Il donne naissance d'abord (*fig.* 3), à sa partie supérieure, à des paraphyses centrales (*p*), minces et anastomosées, au-dessus desquelles le toit stromatique se disloque, ensuite (*fig.* 4), à la périphérie, à des filaments paraphysoïdes externes coalescents, formant autour de l'*hyménium* l'ébauche de la marge propre (*ex*) de l'apothécie (= *excipulum proprium* ou *parathécium*). Entre les apothécies, la partie centrale et le dôme du stroma deviennent indistincts.

Aux derniers stades du développement, la partie supérieure du *parathécium* s'épaissit, par ramification radiale de ses hyphes. Sur les coupes axiales, celles-ci se montrent ainsi disposées en deux éventails symétriques, entre lesquels la cavité apothéciale devient piriforme, avec orifice étroit. De ces éventails, se détachent les ramifications hyphales les plus internes, qui deviennent des paraphyses, et d'autre part les hyphes les plus externes au dépens desquelles se forme un plectenchyme, qui constitue la marge

thalline de l'apothécie (= *excipulum thallinum*, ou *amphithecium*). Ce plectenchyme est semblable à ceux de la médulle et de la couche gonidiale du thalle sus-jacent, auxquels il se mêle. Pendant ce temps, entre les paraphyses, le tissu ascogène engendre les asques.

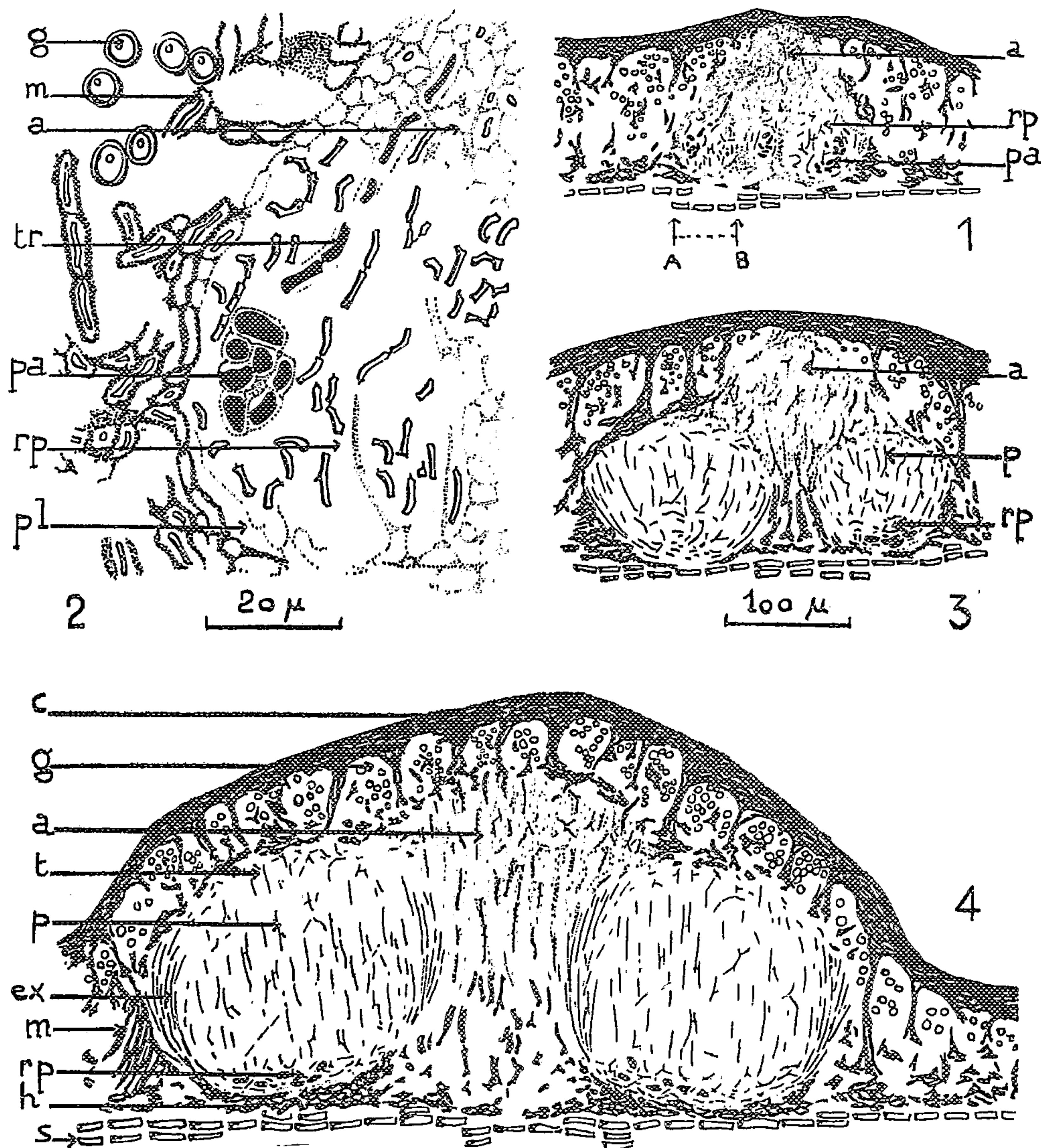


Fig. 1 à 4. — *Pertusaria pertusa* Tuck. Stades successifs du développement des apothécies dans l'ascostroma (*voir* le texte). En 2, détail de la partie AB de 1; *c*, cortex; *g*, couche gonidiale; *m*, hyphes médullaires du thalle; *s*, substratum.

En définitive : 1° les apothécies du *Pertusaria pertusa* prennent naissance dans des *ascostromas*, et chacun de ceux-ci en engendre plusieurs. Mais ces ascostromas sont évanescents : le développement des apothécies provoque leur disparition; 2° chaque apothécie se développe dans une logette du stroma, aux dépens d'une ébauche formée par un réseau paraphysogène,

contenant un peloton ascogonial, pourvu d'un trichogyne. Ensuite, elle se dégage de cette logette, quand le stroma disparaît; 3° chaque apothécie se réduit à une base hypothéciale (*h*) dérivée du réseau paraphysogène, et à un système de filaments paraphysoïdes, qui, nés de ce réseau, constituent les uns les paraphyses, entre lesquelles le tissu ascogène produit les asques, les autres la marge (*excipulum*) de l'apothécie; 4° la marge thalline dérive bien de la marge propre, comme l'avait déjà montré R. Dughi (2).

Sauf que l'ascostroma n'est pas si bien développé, ni persistant, ce développement est assez comparable à celui du *Rhytisma* décrit par Jones. Comme ceux-ci, les *Pertusaria* sont donc, selon la terminologie de M. Chadefaud (3), des *Discomycètes discostromiens* (apothécies dans un stroma et sans discopode), mais à stroma *caduc* et en outre pourvu d'un *excipulum non stromatique*, qui manque chez les *Rhytisma*. D'autre part, ayant une marge thalline et étant cachées dans une verrue, les apothécies de ces Lichens sont bien du type *crypto-lécanorin*, comme le pense aussi R. Dughi. Enfin, le stade où les logettes du stroma sont remplies par un réseau paraphysogène n'est pas sans rappeler certains aspects du développement des Pyrénomycètes ascoloculaires, ce qui peut conférer aux *Pertusaria* un intérêt considérable.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) S. G. JONES, *Ann. Bot.*, 39, 1925.

(2) R. DUGHI, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 31, 1952 et *Rev. Bryol. et Lichenol.*, 23, 1954, p. 300-316.

(3) M. CHADEFAUD, *Les Végétaux non vasculaires* (*Cryptogamie*) Masson, Paris, 1960, p. 513.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effet de la gibbérelline associée ou non au glucose sur la structure cytologique du malt.* Note de M. **Bernard Vazart**, présentée par M. Raoul Combes.

Le traitement du malt vert par la gibbérelline provoque une altération de l'amidon et, dans la région sommitale de la graine, une dissociation massive des cellules qui le renferment, ainsi que des modifications structurales des grains d'aleurone. L'association d'un traitement glucosé accélère la dégradation de l'amidon mais est moins favorable à la destruction des parois cellulaires.

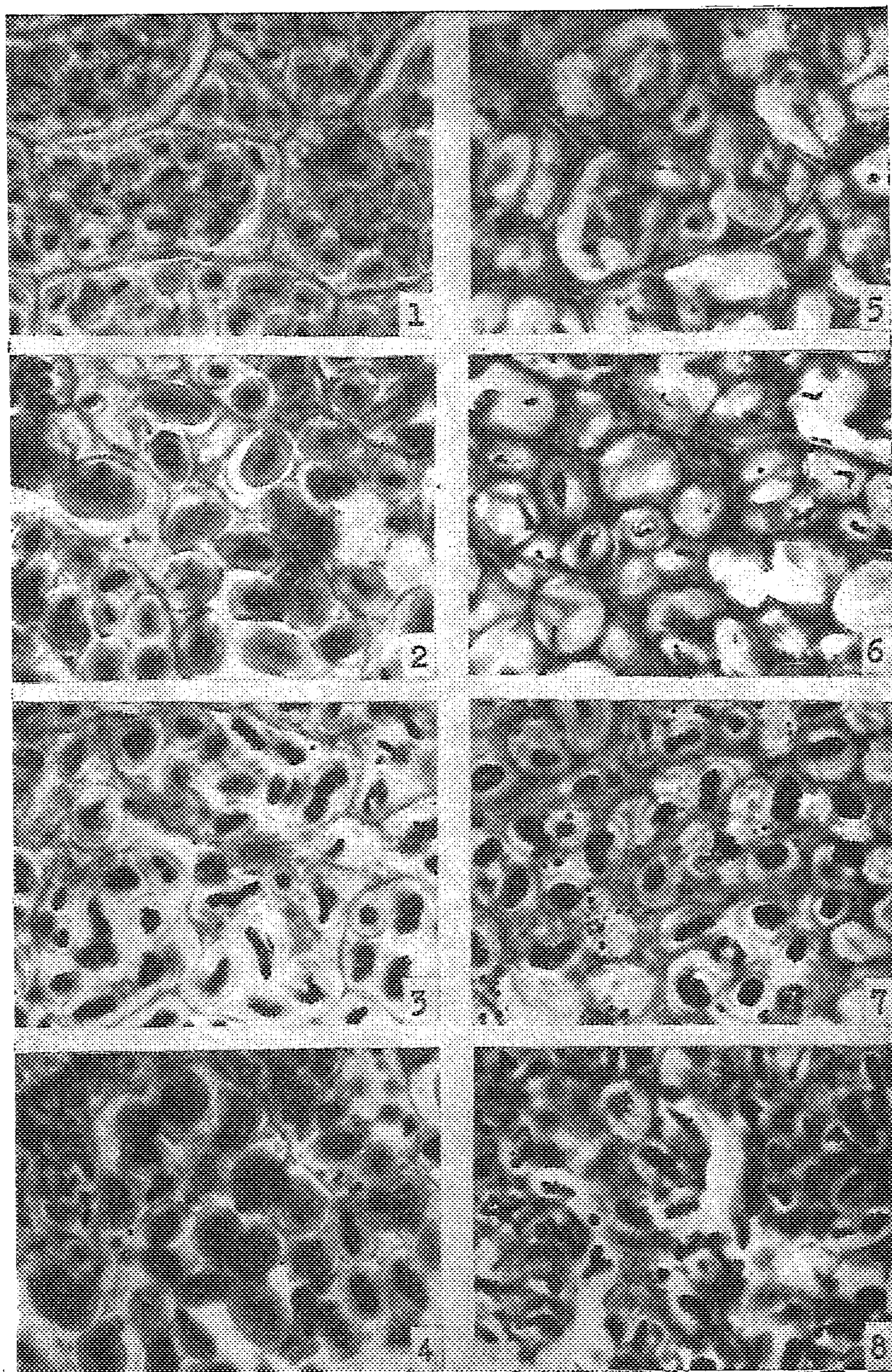
Dans une précédente Note (1), nous avons décrit l'influence d'un traitement glucosé sur la structure cytologique du malt. Du point de vue biochimique, on sait que ce traitement se traduit par une augmentation sensible de l'extrait soluble sur matières sèches (1,1 %), ainsi que par l'accroissement des matières azotées solubles (10 %) et du pouvoir protéolytique (30 %). A l'échelle cytologique, les modifications constatées consistent en une dissociation plus nettement marquée de la région sommitale des graines, plus difficile à désagréger au maltage.

D'autres résultats, obtenus cette fois grâce au traitement du malt par la gibbérelline (augmentation du pouvoir saccharifiant, 20 %, et du pouvoir cytolytique, 45 %) nous ont incité à poursuivre cette étude. L'action de l'acide gibbérellique sur l'orge au maltage a été étudiée précédemment par Sandegren (2).

Nous avons disposé de quatre échantillons de malt passés en touraille, d'origine belge : l'un a été traité, au cours des premières 48 h de la germination industrielle, par le gibbérellate de potassium, à la concentration de 0,125 mg/l; un second a subi, en plus du traitement par la gibbérelline, un traitement glucosé, en fin de germination, à raison de 3,37 % d'un sirop contenant 50 % de glucose. Les troisième et quatrième lots représentent les témoins correspondants.

Les techniques d'étude ont été précisées antérieurement (1). Toutefois, nous n'avons pas employé cette fois le mélange fixateur de Benda. Par ailleurs, nous avons utilisé aussi le test enzymatique de Brachet.

1. *Assise protéique.* — Dans le malt ayant subi le double traitement, les cellules à aleurone montrent peu de différences par rapport à celles du témoin. Nous avons constaté cependant çà et là, dans quelques cellules de la région sommitale, la présence de granules colorés, souvent déformés, dans les grains d'aleurone, et ceci après fixation au liquide de Serra et réaction de Hotchkiss. Chez le témoin, l'élément trouvé dans les grains est plus volumineux et il est peu colorable. En raison de l'inconstance des résultats, nous pensons qu'il s'agit peut-être d'une action accidentelle et purement locale du fixateur. En outre, les cellules à aleurone retiennent plus intensément le bleu de bromophénol, mais ces différences sont difficiles à estimer.



Coupes longitudinales de malt, région sommitale, proche du subaleurone; 1-4, fixation Zenker, réaction de Hotchkiss; 5-8, fixation Serra, coloration au bleu de bromophénol; 1 et 5, sans traitement; 2 et 6, traitement glucosé; 3 et 7, traitement par la gibbérelline et par le glucose; 4 et 8, traitement par la gibbérelline seule (G × 600).

Dans le malt traité par la gibbérelline seule, les cellules à aleurone sont plus densément teintées par ce même réactif. Celles de la région sommitale présentent également après la réaction de Hotchkiss une coloration plus vive, souvent rouge orangé, différente de celle qu'on observe normalement. Enfin, dans cette même région, des modifications notables affectent nombre de cellules. Certaines présentent une grande cavité interne où aucun élément ne peut être mis en évidence. Leur cytoplasme, ainsi que celui d'autres cellules voisines, est dense et d'aspect granuleux. Les alvéoles aleuriques n'y sont plus identifiés.

Dans les deux séries de malts traités, les phénomènes de métachromasie sont plus importants. Ils se manifestent régulièrement dans l'étendue de l'assise protéique, sauf dans la région basale et, dans la région sommitale du malt traité par la gibbérelline seule, chez quelques cellules qui paraissent détériorées et sont alors teintées de vert. Par rapport à celles des témoins, les cellules à aleurone présentent aussi une affinité plus vive pour la pyronine après passage dans la solution de Unna. C'est surtout l'écorce des grains qui est colorable et elle est souvent sertie de fins granules. Cette affinité disparaît en partie lorsque les préparations sont traitées préalablement par la ribonucléase. Mais, dans ce cas, la pyronine est parfois retenue par les globoïdes.

2. *Cellules à amidon.* — Une action beaucoup plus marquée des deux séries de traitements affecte ces cellules. Elle se traduit, d'une part, par une destruction plus massive des parois cellulaires, dans la région sommitale des graines. Mais, tandis que dans le malt qui a été traité à la fois par la gibbérelline et par le glucose, ces parois, bien que très fines et souvent détériorées, sont encore présentes (*fig.* 3 et 7), par contre, après traitement par la gibbérelline seule, elles ont totalement disparu (*fig.* 8), ou ne peuvent être identifiées qu'au voisinage de l'assise protéique dans le subaleurone (*fig.* 4).

D'autre part, les grains d'amidon eux-mêmes sont profondément altérés. Dans la moitié supérieure de la graine, l'ensemble des grains présente un aspect de pierre-ponce, en raison de l'accroissement de taille des hiles. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la région sommitale, les grains deviennent de plus en plus difformes et ne sont généralement plus identifiables dans la portion voisine de l'embryon. Enfin, à quelques assises seulement en dessous du subaleurone, on constate la présence de nombreux granules.

Ces diverses modifications sont les plus accentuées chez le malt qui a reçu le double traitement. Les grains d'amidon ne sont alors que faiblement colorés par la liqueur de Schiff, après action de l'acide périodique (*fig.* 3).

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3211.
(2) BRAUEREI, *Wiss. Beih.*, 11, 1958, p. 231 et *E. B. C.*, 1959, p. 278.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de l'organisation du cytoplasme dans la cellule centrale et l'oosphère du* Pinus Laricio *Poir.* (*var.* austriaca). Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Pendant le développement des cellules centrales le cytoplasme est progressivement envahi et compartimenté par de nombreux systèmes membranaires. A la fin de cette évolution le décollement des deux feuillets, qui constituent chaque membrane, fait apparaître de nombreuses vacuoles coiffant des enclaves cytoplasmiques de dimensions variées.

Le cytoplasme de l'oosphère mûre du *Pinus Laricio* montre, en microscopie électronique, une organisation assez singulière. Il est, pour sa plus grande part, formé de boutons cytoplasmiques faisant profondément saillie à l'intérieur de vacuoles, tout en demeurant unis à la trame cytoplasmique fondamentale. De ce fait les vacuoles de l'oosphère apparaissent, en section, comme des anneaux ou des croissants ceinturant ces boutons de cytoplasme [1].

La taille et l'organisation de ces derniers sont très variées. Les uns, très nombreux, ont de petites dimensions et une organisation assez simple. Ils sont formés de cytoplasme avec ses inclusions courantes. Les autres constituent de larges enclaves d'une organisation plus complexe. Leur contenu est généralement fragmenté, par des systèmes de membranes doubles, en plusieurs masses cytoplasmiques, qui contiennent, à leur tour, des boutons de cytoplasme absolument comparables à ceux qu'on observe dans le cytoplasme fondamental.

Cette structure se construit entièrement pendant la croissance de la cellule centrale, cellule qui précède l'oosphère et l'engendre par une division très inégale, laissant au gamète femelle la presque totalité du cytoplasme.

Le contenu des jeunes cellules centrales est formé par une matrice cytoplasmique, très transparente aux électrons, contenant des mitochondries, des dictyosomes, et des vésicules endoplasmiques particulièrement abondantes au voisinage de la membrane ectoplasmique et du noyau (*fig.* 1). On y observe, en plus, un type d'inclusions très caractéristiques de ces cellules et étroitement associées à l'évolution ultérieure de leur cytoplasme. Il s'agit de systèmes membranaires, étalés dans le cytoplasme, dont les profils dessinent, dans les coupes, des tracés variés. Certains, circulaires, ont l'apparence de contours vacuolaires (*fig.* 2), d'autres forment des arcs de cercle, plus ou moins ouverts sur le cytoplasme (*fig.* 1). Enfin, en s'emboîtant les uns dans les autres ils constituent parfois des formations plus complexes.

Dans la mesure où l'on peut définir avec précision la forme de ces systèmes, d'après les profils observés, il doit s'agir de surfaces membranaires en forme de dômes, ou de poches, entourant des portions de cytoplasme,

sans toutefois les isoler complètement. L'ampleur de ces formations est très variable et l'on trouve déjà entre elles des différences de taille comparables à celles que l'on remarque entre les divers types d'enclaves cytoplasmiques de l'oosphère mûre.

L'observation de ces surfaces membranaires, dans les cellules jeunes, n'a pas permis de savoir si elles sont formées par un ou par deux feuillets accolés. Par contre, dans les cellules centrales plus âgées, deux feuillets distincts définissent le caractère double de ces membranes, pendant les stades plus avancés du développement (*fig.* 4).

Dans ces dernières cellules les îlots de cytoplasme, ceinturés par des enveloppes membranaires de petit diamètre, sont devenus très denses aux électrons et apparaissent alors, dans le cytoplasme fondamental, comme de multiples enclaves sombres (*fig.* 3). Par contre, le contenu des enveloppes membranaires de grande taille demeure encore très clair aux électrons.

De nouveaux systèmes membranaires apparaissent dans le cytoplasme non engagé dans les formations précédentes (*fig.* 3). En s'incurvant, ils délimitent surtout de petites enclaves cytoplasmiques. La multiplication des membranes aboutit, progressivement, à un cloisonnement très poussé du cytoplasme de la cellule centrale.

Le contenu cytoplasmique des larges enveloppes membranaires est le dernier à s'organiser. La densité de la matrice cytoplasmique s'y accroît tandis que des systèmes internes de membranes doubles apparaissent et se développent (*fig.* 5). Ces derniers cloisonnent la grande enclave primitive en compartiments plus ou moins réguliers (*fig.* 6) où, finalement, des éléments membranaires peu étendus entourent de petites portions de cytoplasme identiques à celles qui sont apparues plus tôt dans le cytoplasme fondamental des jeunes cellules centrales.

Dans un dernier temps les deux feuillets, qui constituent ces systèmes membranaires, s'écartent et forment de multiples vacuoles qui coiffent des enclaves cytoplasmiques de taille et d'organisation très diverses (*fig.* 7).

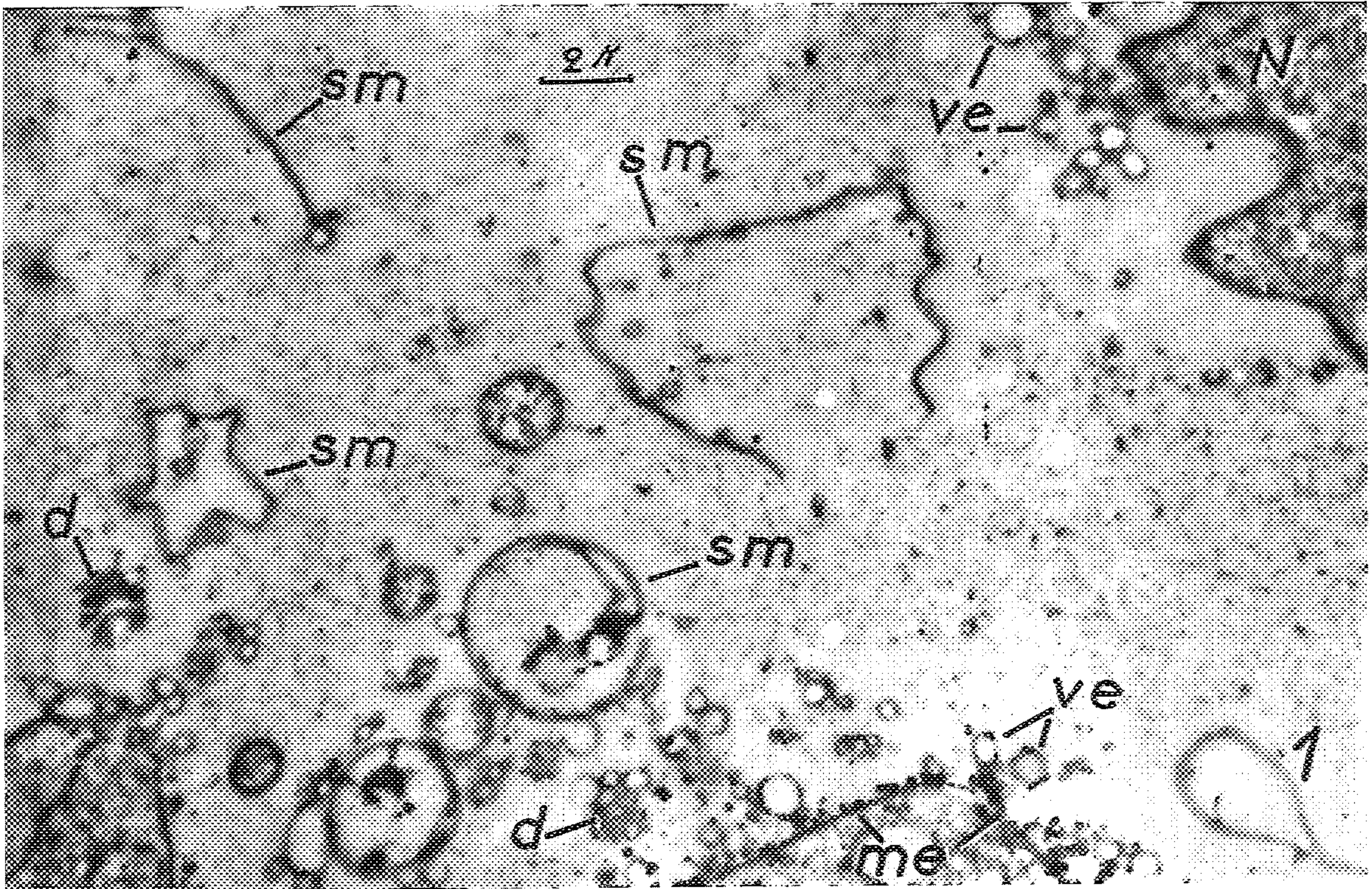
EXPLICATION DES FIGURES.

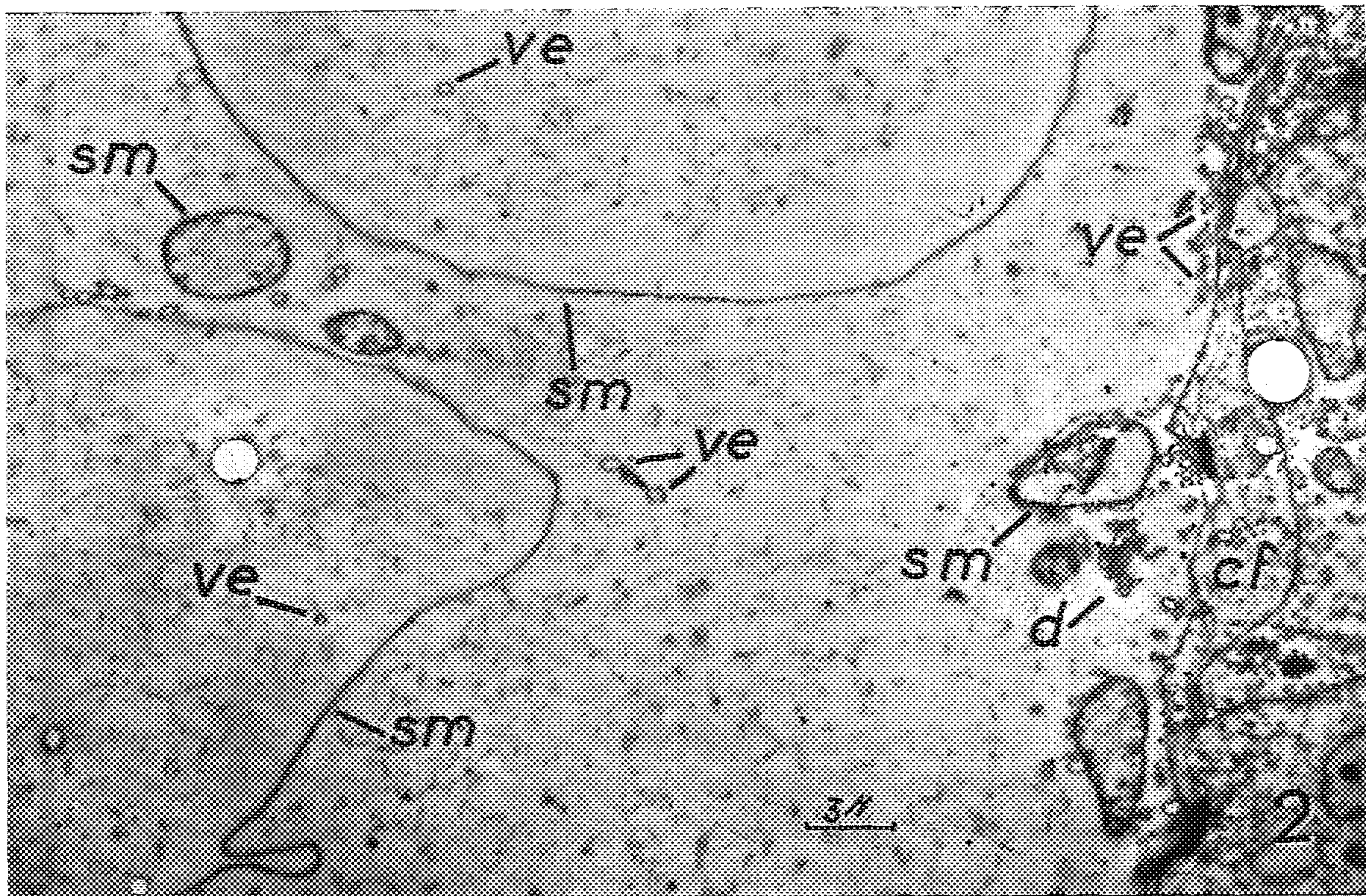
Fig. 1. — Portion de cytoplasme d'une cellule centrale jeune contenant des profils de systèmes membranaires de tailles et d'aspects variés (G × 4 300). (*d*, dictyosome; *me*, membrane ectoplasmique; *N*, noyau; *sm*, système membranaire; *ve*, vésicule endoplasmique.)

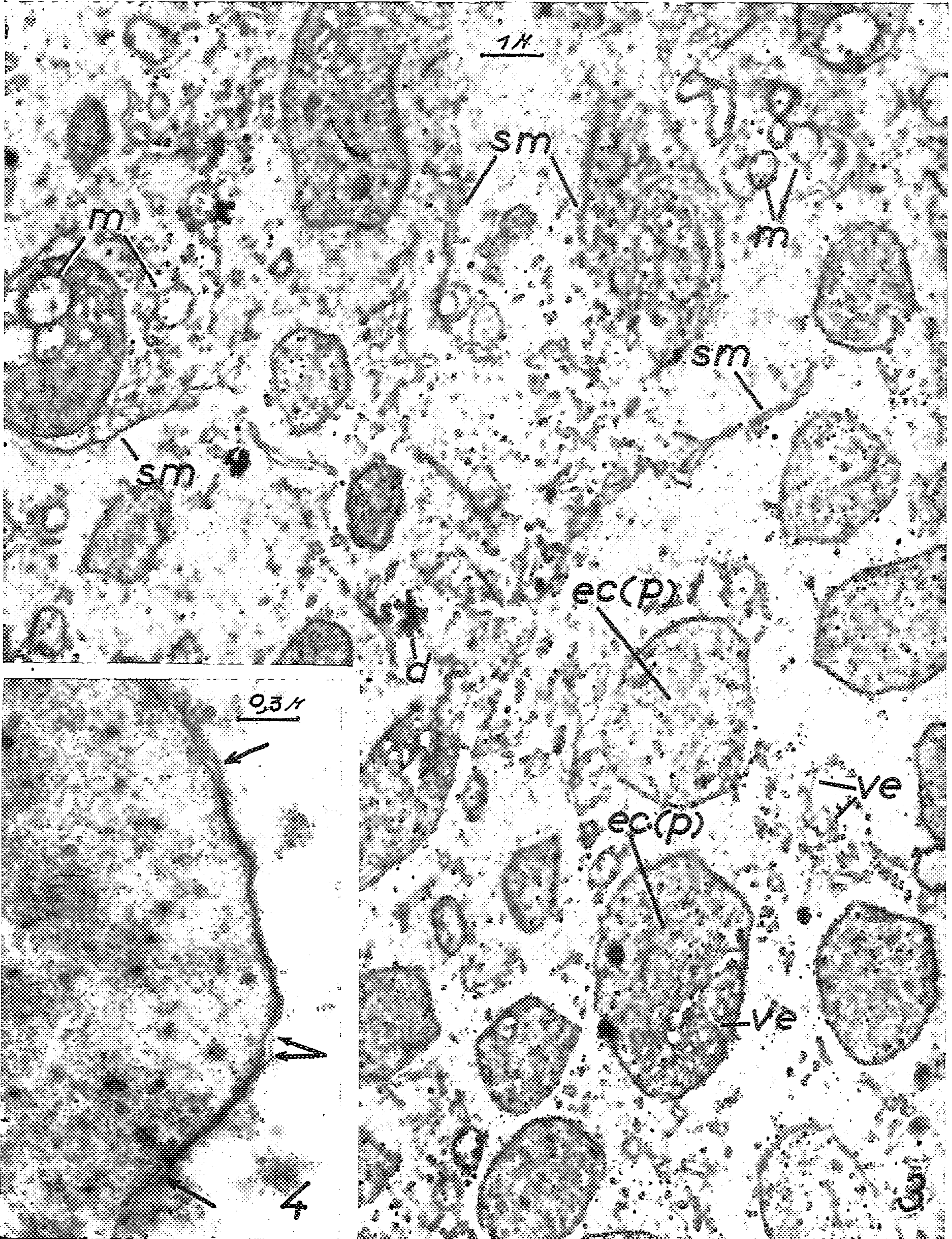
Fig. 2. — Deux grands systèmes membranaires dont les profils ont l'apparence de contours vacuolaires (G × 3 000). (*cf*, cellule folliculeuse; *d*, dictyosome; *sm*, système membranaire; *ve*, vésicule endoplasmique.)

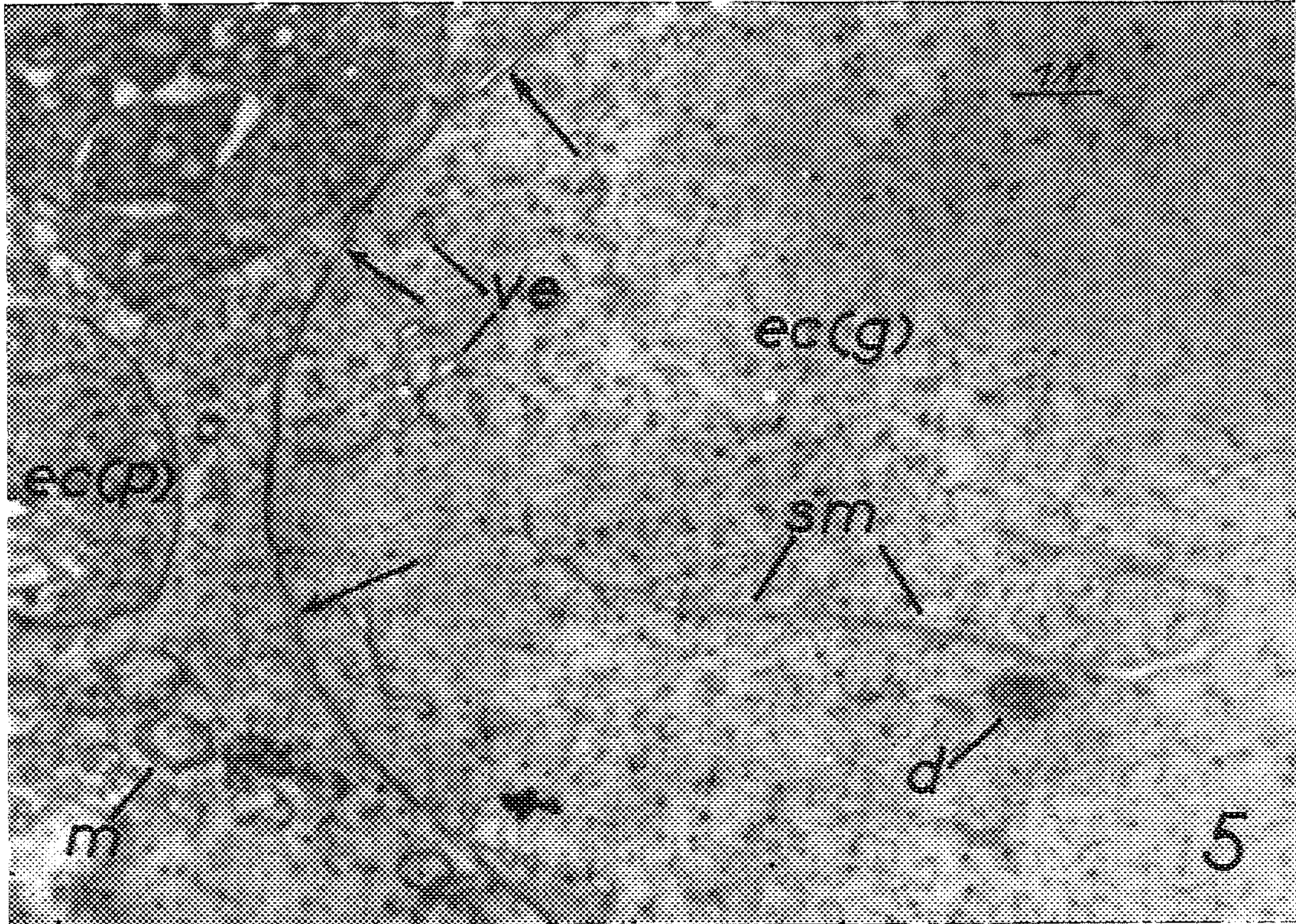
Fig. 3. — Territoire cytoplasmique d'une cellule centrale plus âgée montrant des petites enclaves de cytoplasme dense aux électrons et des systèmes membranaires en formation. Quelques-uns de ces systèmes sont, en certains points de leurs parcours, dilatés en vésicules (G × 9 500). [*d*, dictyosome; *ec (p)*, enclave cytoplasmique de petite dimension; *m*, mitochondrie; *sm*, système membranaire; *ve*, vésicule endoplasmique.]

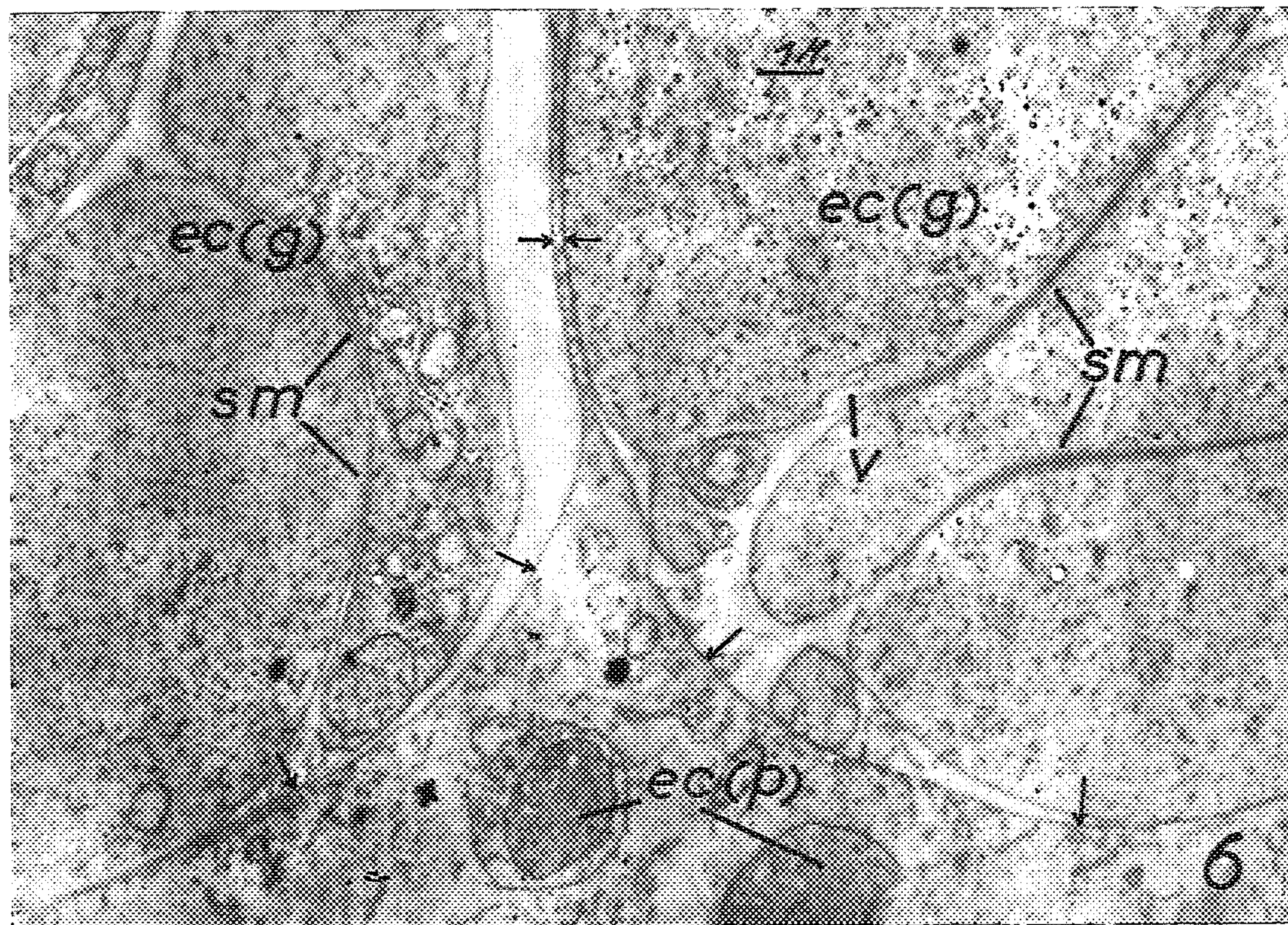
Fig. 4. — Portion marginale d'une enclave de cytoplasme dense montrant la membrane double qui la limite (G × 34 000).


sm
2 μ
ve
N
sm
sm
d
sm
ve
1
d
me


ve
sm
ve
sm
ve
sm
cf
d
ve
sm
3 μ
2


1µ
sm
m
m
sm
sm
d
ec(p)
ec(p)
ve
ve
3
0,3µ
4


1µ
ve
ec(g)
ec(p)
sm
d
m
5


1µ
ec(g)
ec(g)
sm
sm
v
ec(p)
6

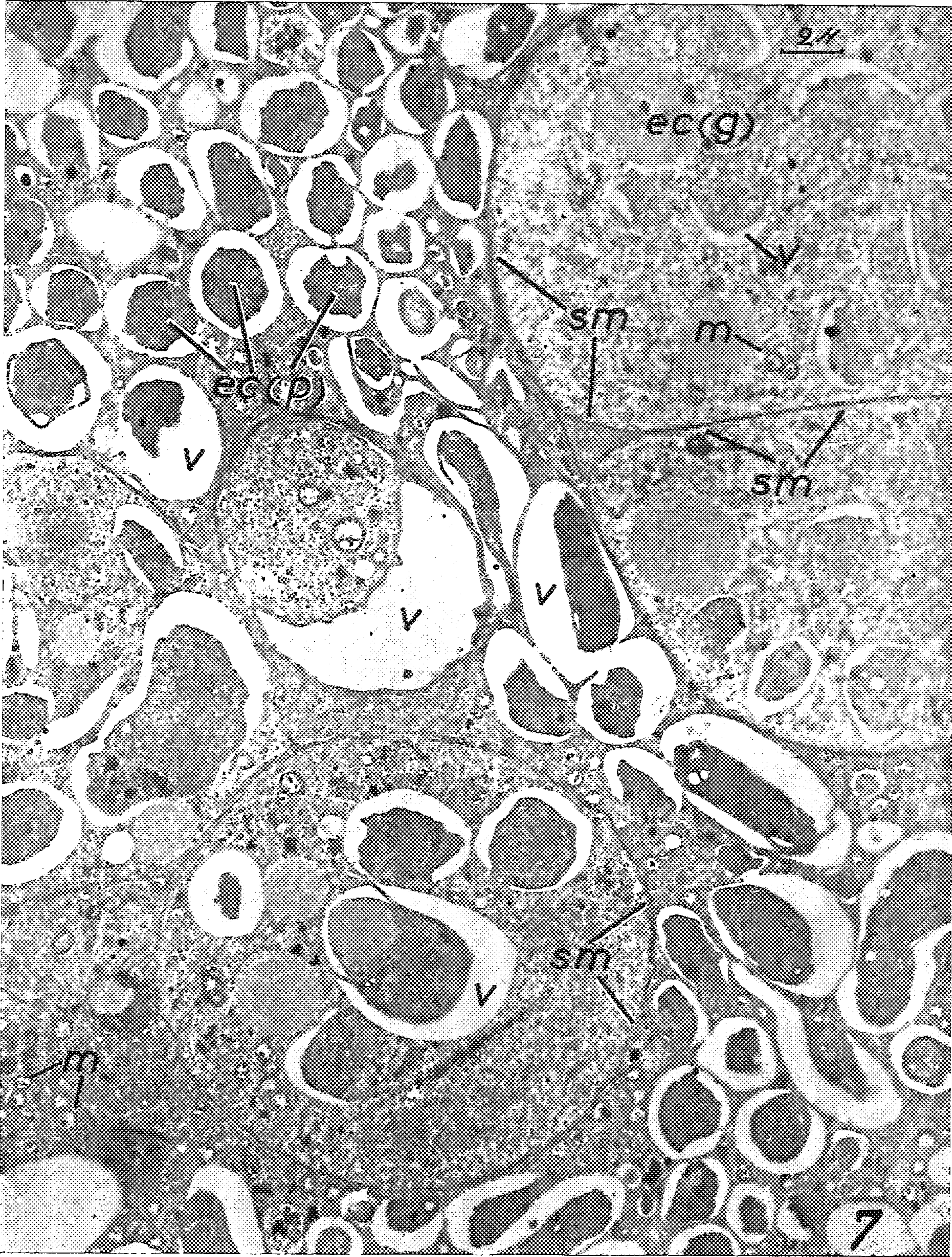

2μ
ec(g)
v
sm
m
ec(p)
v
sm
v
v
v
sm
v
m
7

Fig. 5. — Apparition des premiers systèmes membranaires à l'intérieur d'une enclave cytoplasmique de grande dimension (les flèches indiquent la membrane double qui limite cette enclave) (G × 10 500). [*d*, dictyosome; *ec* (*g*), grande enclave cytoplasmique; *ec* (*p*), petite enclave cytoplasmique; *m*, mitochondrie; *sm*, système membranaire.]

Fig. 6. — Deux grandes enclaves dont le contenu est fragmenté par plusieurs systèmes membranaires (les flèches indiquent les bords de ces deux enclaves) (G × 7 000). [*ec* (*g*), grande enclave cytoplasmique; *ec* (*p*), petite enclave cytoplasmique; *sm*, système membranaire; *ve*, vésicule endoplasmique.]

Fig. 7. — Portion de cytoplasme d'une oosphère mûre montrant de multiples vacuoles (*v*) entourant des petits boutons de cytoplasme. Une grande enclave cytoplasmique est visible en haut et à droite de la photographie; une autre, plus petite, s'observe plus bas (G × 5 000). [*ec* (*g*), grande enclave cytoplasmique; *ec* (*p*), petite enclave cytoplasmique; *m*, mitochondrie; *sm*, système membranaire; *v*, vacuole.]

La formation de vacuoles par ce processus est très fréquente. Elle n'est cependant pas générale et nous avons pu observer des oosphères mûres, peu vacuolisées, où le cytoplasme est parcouru par un système compliqué de membranes doubles dont les deux feuillets sont restés accolés.

L'observation en microscopie photonique avait montré, dans les cellules centrales des Pins, un cytoplasme chargé d'innombrables « vacuoles » où s'accumulaient, finalement, des grains de « vitellus ». Il a déjà été indiqué que ce « vitellus » est, en fait, du cytoplasme [1]. Il semble aujourd'hui que ces multiples vacuoles n'existent pas, elles non plus, dans les cellules centrales jeunes. L'apparence « vacuolaire », en microscopie photonique, paraît due à l'existence de nombreux systèmes membranaires intra-cytoplasmiques de forme grossièrement sphériques.

Les vacuoles n'apparaissent qu'ensuite par le décollement des deux feuillets, qui constituent ces systèmes membranaires multiples.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) H. Camefort, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1568.

(*Laboratoires de Botanique de la Sorbonne et de l'École Normale Supérieure.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie du* Calvoa orientalis *Taub.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Trois Mélastomacées appartenant aux genres *Oxyspora*, *Clidemia* et *Calvoa* ont été jusqu'ici étudiées avec toute la précision que réclament les recherches embryogéniques. Comme les autres Myrtales dont l'embryogénie nous est connue, elles se rattachent à l'archétype du *Myosurus minimus*, tout en se rapprochant plus particulièrement des Myrtacées.

Les seules données parfaitement précises sur l'embryogénie des Mélastomacées se limitent à deux espèces qui, appartenant aux genres *Oxyspora* (1) et *Clidemia* (2), se rattachent à la famille embryogénique du *Myosurus minimus* (3). De très belles figures ont été publiées également par K. Subramanyam au sujet du *Leandra cordifolia* Cogn., de l'*Osbeckia cupularis* Don., de l'*Osbeckia hispidissima* Wt. (4), du *Sonerila Wallichii* Benn. (5) et du *Melastoma malabathricum* L. (6); elles ne forment jamais de séries assez complètes pour qu'il soit possible de rattacher les formes embryonnaires plutôt à la famille embryogénique du *Myosurus minimus*, dans la première période de la classification de R. Souèges (3), que, dans la seconde période, à la famille embryogénique de l'*Hypericum perforatum*.

Afin de compléter, à cet égard, nos connaissances, nous nous sommes proposé d'établir avec précision les lois qui président à l'édification de l'embryon chez le *Calvoa orientalis* Taub.

A partir du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) s'édifie une tétrade de la série A_2 (*fig.* 3 à 5). Parfois la cellule *cb* du proembryon bicellulaire se cloisonne plus précocement que la cellule apicale, *ca* (*fig.* 2); ce fait, que nous avons déjà observé chez le *Clidemia hirta* D. Don (2), pourrait expliquer la production, dans d'autres espèces, de formes à trois à quatre cellules en file, deux ou trois éléments provenant de *cb*, alors que *ca* n'est pas encore cloisonné (*Leandra cordifolia* Cogn., certains *Osbeckia*). Les quadrants sont rapidement produits, avant toute division dans les cellules-filles de *cb* (*fig.* 6 et 7); peu de temps avant la formation des octants ou seulement après qu'ils se sont formés, *ci* se partage généralement en deux éléments que sépare une paroi oblique et la cellule intermédiaire *m* de la tétrade se cloisonne ensuite verticalement ou obliquement (*fig.* 8 à 12). Le dermatogène s'identifie tout d'abord au niveau des octants inférieurs (*fig.* 13), puis aux dépens des octants supérieurs (*fig.* 14); *m* et *ci* demeurent souvent bicellulaires jusqu'au moment où une cloison oblique isole, au niveau de *m*, une cellule triangulaire s'appuyant sur la face inférieure de l'étage *l'*. L'étage *l* fournit la partie cotylée *sensu lato*, l'étage *l'*, la partie hypocotylée. La cellule triangulaire, isolée en *m*, se cloisonne verticalement tout d'abord, puis se divise par des parois transversales, en deux étages de quatre cellules qui prolongent, l'un, la zone externe et, l'autre, la zone interne du périblème. *Ces deux tétrades superposées forment ensemble les initiales de l'écorce au sommet radiculaire* (*fig.* 15 à 25). La coiffe tire son origine des cellules de *m*, situées en dessous des initiales de l'écorce (*fig.* 21 à 24;) elle est encore très réduite dans l'embryon adulte, les cellules du dermatogène hypocotylé n'ayant pas encore subi de divisions à proximité de l'étage *m* (*fig.* 25 et 26).

Le suspenseur est formé de quelques grosses cellules qui se résorbent assez rapidement quand débute la différenciation des cotylédons.

En définitive, l'embryogénie du *C. orientalis* s'apparente étroitement à celle de deux autres Mélastomacées, le *Clidemia hirta* D. Don (2) et

l'*Oxyspora paniculata* DC. ([1]). Les trois espèces appartiennent à la famille embryogénique du *Myosurus minimus* et ne présentent que des différences minimes entre elles.

Les Mélastomacées de ce type sont très proches des autres Myrtales dont l'embryogénie nous est actuellement connue, mais c'est surtout aux Myrtacées qu'elles s'apparentent étroitement. Chez le *Myrtus communis* L. ([7]), la division de *ci* est transversale comme chez les *Clidemia*.

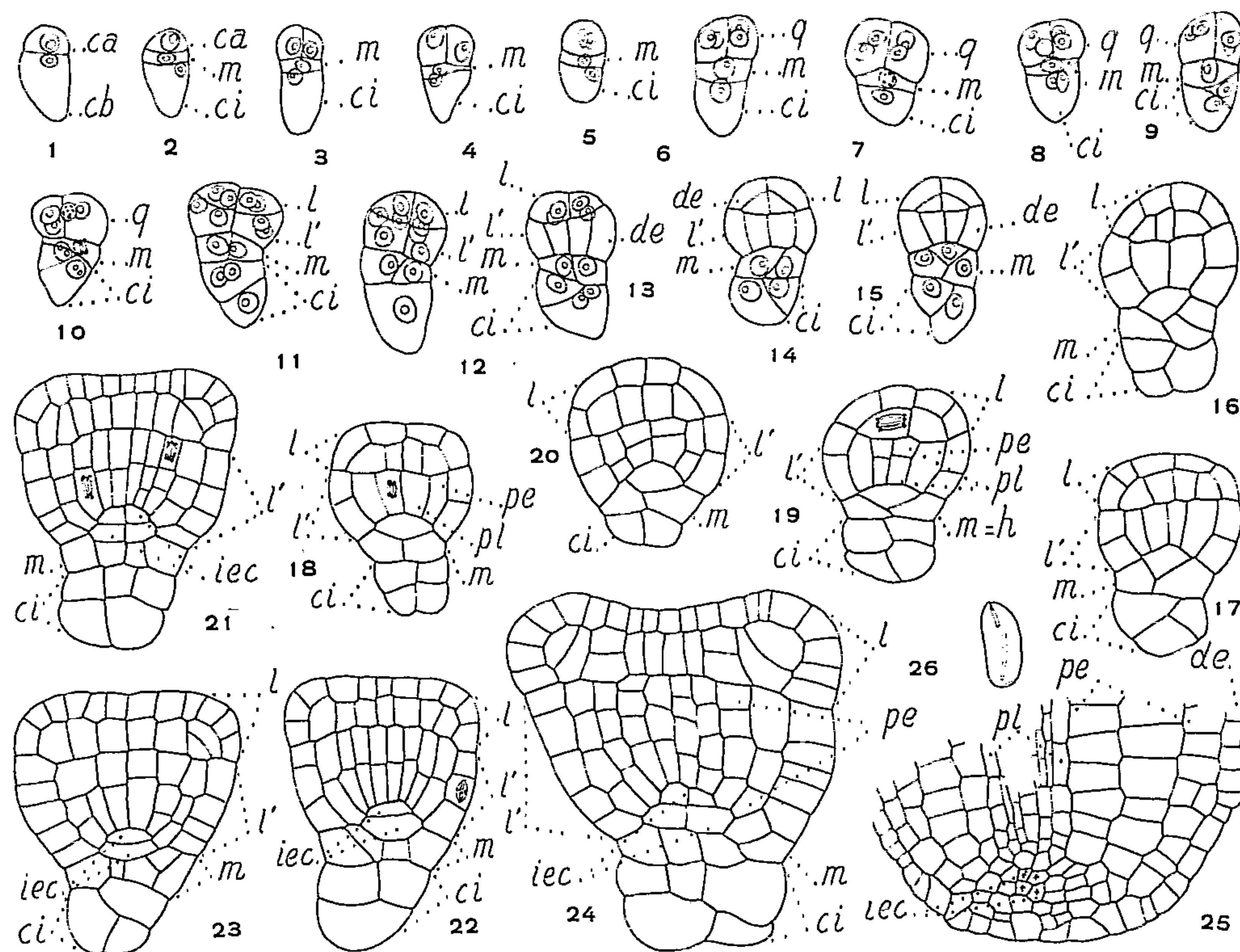


Fig. 1 à 26. — *Calvoa orientalis* Taub. — Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules, apicale et basale, du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée *sensu lato*; *l'*, octants inférieurs ou partie hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *h*, hypophyse; *iec*, initiales de l'écorce au sommet de la racine. En 26, aspect général de l'embryon d'où sont tirés les détails de la figure 25. (G × 370; 25 pour 26.)

L'identification du dermatogène est encore plus tardive que chez les Mélastomacées au niveau de l'étage *l*, puisque les octants supérieurs ne prennent tout d'abord que des cloisons anticlines. La première paroi est verticale en *m* et, de même que chez les *Oxyspora*, la différenciation des initiales de l'écorce de la racine est assez longtemps retardée.

Les Mélastomacées présentent également avec les autres Myrtales les plus étroites affinités. Cependant, chez les Œnothéracées et chez les Lythracées, la séparation du dermatogène se fait simultanément au niveau des deux étages d'octants et la première cloison en *ci* est toujours transversale;

souvent, elle est également transversale, en verre de montre, dans la cellule hypophysaire. Il semble enfin que le sommet radiculaire soit occupé par un seul étage d'initiales de l'écorce.

Il reste à savoir si les Mélastomacées sont en définitive une famille vraiment homogène, si certaines d'entre elles ne se rattachent pas, dans la seconde période, au type embryonomique de l'*Hypericum perforatum* (4), (5) et (10).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) K. SUBRAMANYAM, *Phytomorphology*, 1, 1951,p. 205.
(2) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 374.
(3) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification. Essai d'un système embryogénique.* Partie spéciale : *Première période du système*, Paris, 1948.
(4) K. SUBRAMANYAM, *J. ind. bot. Soc.*, 21, 1942, p. 69.
(5) K. SUBRAMANYAM, *Proc. ind. Acad. Sc.*, B, 19, 1944, p. 115.
(6) K. SUBRAMANYAM, *J. ind. bot. Soc.*, 27, 1948, p. 11.
(7) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 548.
(8) A. LEBÈGUE, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 429; 239, 1954, p. 616; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 95, 1948, p. 173; 99, 1952, p. 310; 100, 1953, p. 41; 102, 1955, p. 503.
(9) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification. Essai d'un système embryogénique.* Partie spéciale : *Deuxième période du système*, Paris, 1951.
(10) R. SOUÈGES et P. CRÉTÉ, *Année biol.*, 28, 1952, p. 9.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Différence de comportement de quelques variétés d'avoine* (Avena sativa *L.*) *en présence de manganèse soluble et insoluble.* Note (*) de M. **Maurice Charlanes**, présentée par M. Raoul Combes.

Les variétés d'Avoine étudiées : *Scotch Potato* (S. P.), *Grand Mogol* (G. M.), *Multigrap* (M.) ont été choisies en raison de leur comportement différent sur sol carencé en manganèse [Coïc et Coppenet ([1])]. Ces auteurs signalent *Scotch Potato* comme assez résistante, *Multigrap* et *Grand Mogol* comme très sensibles à cette carence.

Les teneurs en manganèse des plantes se développant en plein champ sur sol non carencé ($3,70.10^{-6}$ extrayables à l'acétate d'ammonium) ont mis en évidence de très nettes différences dans l'absorption du manganèse, la variété résistante S. P. en absorbant plus que chacune des deux variétés sensibles G. M. et M. (tableau I).

Tableau I.

Teneur en manganèse (10^{-6}) *des variétés d'avoine cultivées sur sol non carencé.*

	Caryopses.	Pailles.
M	29,9	14
GM	32,3	28,9
SP	51	39,5

Les réserves du sol en manganèse étant de natures très différentes, allant de formes très facilement assimilables où le manganèse est sous forme de Mn^{++}, à des formes pratiquement insolubles comme le bioxyde de manganèse, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de ces trois variétés en présence du manganèse apporté sous forme soluble et insoluble.

A cet effet des cultures sur solution nutritive ont été entreprises.

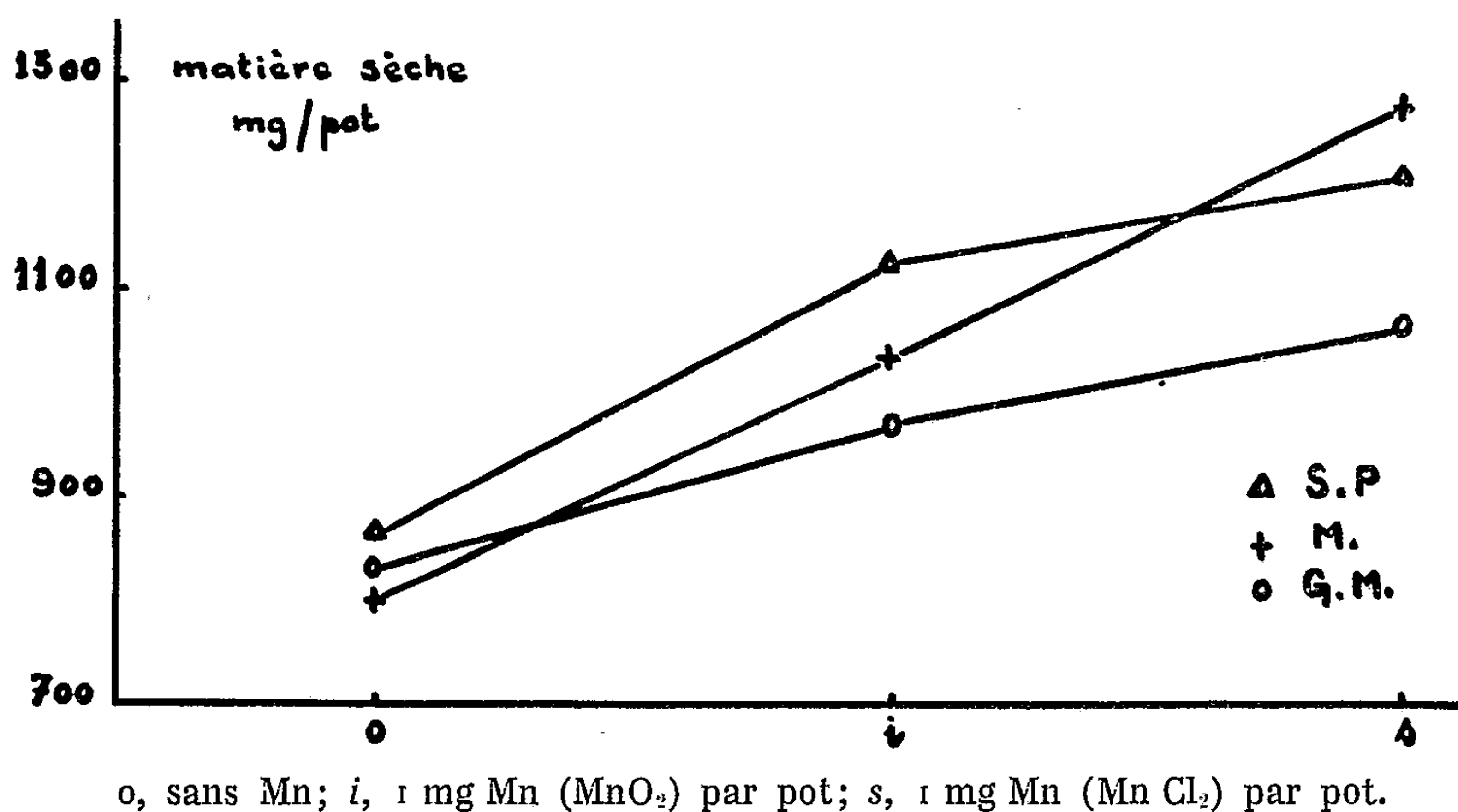
Mode opératoire. — Nous nous sommes inspiré en partie des techniques utilisées par Bromfield ([2]). Après germination aseptique en boîte de Petri les trois variétés d'avoine sont transplantées dans des bêchers en polythène de 250 ml. Ces pots, contenant 350 g de sable lavé à l'acide chlorhydrique reçoivent 60 ml de solution nutritive d'Arnon ([3]) sans manganèse, à laquelle on ajoute les quantités voulues de cet élément. Il y a cinq plantes par pot et chaque traitement comporte trois répétitions. Chaque pot est maintenu tous les jours à poids constant par apport d'eau déminéralisée, et tous les deux jours pendant la période de croissance on ajoute un supplément de 20 ml de solution nutritive.

La végétation s'est poursuivie à l'air libre en serre grillagée et la récolte est effectuée au stade 5 feuilles, 2 talles (nécroses bien développées sur les plantes n'ayant reçu aucun apport de manganèse).

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° *Absorption du manganèse soluble* ($MnCl_2$). — Pour les différentes doses apportées (0, 0,1 et 0,3 μg/l) les variétés sensibles mobilisent cet élément au moins aussi bien que la variété résistante (tableau II).

2° *Utilisation comparée d'une forme soluble* (Cl_2Mn) *et d'une forme insoluble* (MnO_2). — La quantité apportée est uniforme : 1 mg de manganèse par pot à l'exception du témoin qui ne reçoit pas de manganèse.



o, sans Mn; *i*, 1 mg Mn (MnO_2) par pot; *s*, 1 mg Mn ($MnCl_2$) par pot.

TABLEAU II.

Absorption du manganèse par les avoines cultivées sur milieu nutritif renfermant différentes doses de manganèse.

Quantités de manganèse (ajoutées μg/l).	Variétés.	Poids sec (mg/pot).	Teneur en manganèse (10^{-6} de la M.S.).
0	SP	519	3
	GM	452	2
	M	516	3
0,1	SP	676	18
	GM	488	21
	M	766	14,5
0,3	SP	850	33,5
	GM	608	49
	M	671	49

Les résultats rassemblés dans la figure 1 et le tableau III font ressortir :

a. Une meilleure utilisation des formes solubles par rapport aux formes insolubles qui se traduit, pour les trois variétés, par une production plus élevée.

b. Une meilleure assimilation des formes insolubles par la variété résis-

tante par rapport aux variétés sensibles (poids sec et teneurs en manganèse plus élevés pour S. P.).

TABLEAU III.

Teneur en manganèse (10^{-5} de M.S.).

	0.	Mn(*i*).	Mn(*s*).
SP	5	55	265
GM	4	33	416
M	4	34	249

D'autres expériences conduites de façon différente nous ont fourni des nombres analogues. Il semblerait donc, d'après ces résultats, que la variété *Scotch Potato* soit plus capable d'utiliser les formes de manganèse difficilement assimilables, ce qui expliquerait les résultats trouvés en plein champ.

Nous avons pensé que cette propriété pouvait être due à une plus grande acidification du milieu par cette variété au voisinage des racines permettant ainsi une meilleure utilisation du manganèse insoluble.

Des expériences en cours semblent confirmer cette hypothèse de travail. Par chromatographie nous avons en effet mis en évidence des teneurs en acides organiques nettement supérieures dans les racines de *Scotch Potato* par rapport aux deux autres variétés. Nous poursuivons actuellement nos recherches dans ce sens.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Y. COIC, M. COPPENET et Mlle MAUVISSEAU, *C. R. Acad. Agr.*, 5, 1952, p. 209.

(2) S. M. BROMFIELD, *Plant and Soil*, 10, n° 2, 1958, p. 147-159.

(3) HEWITT, *Commonwealth Agricultural Bureaux*, Tech. Comm. n° 22, 1952.

(*Laboratoires d'Agronomie et de Physiologie végétale de l'École nationale supérieure agronomique de Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Cultures aseptiques de plantules de Blé séparées de l'albumen : action de l'acide gibberellique.* Note (*) de Mlle **Camille Bulard**, transmise par M. Henri Gaussen.

En supprimant les téguments et l'albumen de grains de Blé (variété Vimorin 27), préalablement trempés dans l'eau pendant 5 à 6 h, et en cultivant ensuite les « embryons » isolés sur un milieu synthétique simple et glucosé, j'ai constaté que la croissance du coléoptile et de la première feuille est visiblement affectée. Le *coléoptile* présente une croissance plus lente et de plus courte durée. La *première feuille*, après 3 ou 4 jours de germination, n'emplit encore que la moitié du coléoptile; sa croissance s'accélère par la suite, mais ses dimensions restent toujours inférieures à celles qu'elle possèderait sur une plantule encore pourvue de l'albumen.

Le premier entre-nœud qui s'accroît tardivement, et seulement lors d'une culture à l'obscurité, ne semble pas atteint par la suppression de l'albumen, tout au moins jusqu'au 13e jour de germination, date limite de ces observations.

En raison des déficiences qu'il manifeste ainsi lors de sa culture *in vitro*, l'embryon de Blé constitue un excellent matériel expérimental lorsqu'il s'agit d'étudier, sur un organisme intact, le mode d'action de substances susceptibles de stimuler la croissance. C'est l'influence de l'acide gibbérellique qui a été envisagée au cours de cette étude.

Des caryopses sont laissés 5 à 6 h dans l'eau avant que soit effectuée l'extraction aseptique des embryons. A l'ensemencement, ceux-ci sont disposés de telle sorte que le scutellum repose seul à la surface du milieu nutritif. Le milieu témoin est constitué par une solution de Knop diluée de moitié et additionnée de 30 g/l de glucose et 8 g/l de gélose.

A ce milieu on ajoute éventuellement de l'acide gibberellique [1] (AG) à des concentrations allant de 0,01 à 1 mg/l.

Les modalités d'action d'AG sont similaires aux différentes concentrations essayées, mais c'est à 1 mg/l que cette substance présente son maximum d'efficacité. Voici les résultats obtenus.

Tableau I.

Cultures d'embryons de Blé à la lumière diffuse.
Dimensions des organes en millimètres (moyennes de 20 plantules).
T, témoins; AG, traités à 1 mg/l d'acide gibberellique.

	Coléoptile.		1re feuille.		1er entre-nœud.	
Jours.	T.	AG.	T.	AG.	T.	AG.
3	20	23	11	12	–	–
4	27	33	19	18	–	–
5	27	33	26	27	–	–
7	–	–	42	47	–	–
8	–	–	56	63	–	–
9	–	–	82	97	–	–
11	–	–	98	118	–	–
15	–	–	129	156	2	3

TABLEAU II.

Cultures d'embryons de Blé à l'obscurité.

	Coléoptile.		1re feuille.		1er entre-nœud.	
Jours.	T.	AG.	T.	AG.	T.	AG.
3	31	40	14	16	-	-
4	38	48	21	23	-	-
5	45	57	36	38	2	10
7	45	60	53	57	5	35
10	45	60	81	78	10	60
13	-	-	114	106	18	87

— Le *coléoptile* bénéficie donc de l'apport d'AG dans les séries réalisées à la lumière et à l'obscurité, mais dans ce dernier cas surtout, sa croissance est plus rapide et de plus longue durée.

— AG n'agit sur la croissance de la *première feuille* que lors de cultures à la lumière et l'effet obtenu n'est perceptible qu'assez tardivement (après le 7e jour).

— L'allongement du *premier entre-nœud* à l'obscurité est plus précoce et devient extrêmement rapide en présence d'AG, conduisant à des plantules d'aspect bien particulier. A la lumière le premier entre-nœud ne s'allonge pas, qu'il y ait ou non apport d'AG dans le milieu de culture.

Les résultats positifs obtenus avec AG sur la croissance du premier entre-nœud (obscurité), et sur celle de la première feuille (lumière), sont en accord avec les propriétés connues de cette substance. En revanche, on peut s'étonner de ne pouvoir déceler aucune amélioration de croissance de la première feuille lors de cultures à l'obscurité. Sur ce matériel expérimental (première feuille de Blé), et précisément à l'obscurité, l'efficacité des gibbérellines a cependant été maintes fois démontrée, mais il s'agissait alors de premières feuilles développées sur des plantules en germination naturelle. Doit-on en conclure que la première feuille de Blé, qui croît à l'obscurité et sur une plantule dépourvue d'albumen cultivée sur un milieu nutritif, est devenue incapable de réagir à AG ? Assurément non, car l'efficacité d'AG sur la croissance de cette première feuille peut en réalité être mise en évidence, à condition de s'adresser non plus à la feuille intacte et encore attachée à la plantule, mais à un fragment de celle-ci prélevé dans sa zone d'élongation.

Ces résultats ont été obtenus en pratiquant un « test feuille » voisin de celui de Radley ([2]), ou de Van Overbeek et coll. ([3]), mais réalisé avec des feuilles prélevées sur des plantules dépourvues d'albumen.

Dans ce but, on utilise des plantules de 6 jours, développées à l'obscurité et provenant de cultures aseptiques d'embryons isolés réalisées selon les méthodes précédemment décrites et sur milieu témoin. Des segments de 5 mm sont prélevés à 5 mm de la base de premières feuilles dont la longueur atteint 50 à 55 mm. La croissance de ces segments foliaires est appréciée après 48 h d'incubation dans une solution tampon de pH 5 contenant ou non AG à différentes concentrations. Elle est de 2,9 mm dans la solution exempte

d'AG, de 5,1 mm avec 0,05 mg/l d'AG et de 4,80 mm avec 1 mg/l d'AG (moyennes de 15 segments par cas expérimental).

Ces résultats rappellent ceux de Kuraishi et Hashimoto (4) : L'application de gibbérelline à des plantes de Pois cultivées à la lumière amène une très nette amélioration de croissance localisée aux pétioles et plus encore aux entre-nœuds, mais qui n'intéresse pas les limbes foliaires. En revanche, des portions isolées de ces mêmes limbes foliaires réagissent positivement à la gibbérelline.

Voici donc deux exemples montrant que, dans des conditions expérimentales bien définies, certains limbes foliaires ne réagissent à AG que s'ils se trouvent séparés du reste de la plante.

Cette constatation suggère l'intervention de corrélations de croissance. Dans le cas particulier du Blé, leur nature semble se concrétiser quand on étudie le comportement de plantes intactes (plantules dépourvues d'albumen) en présence ou en l'absence d'AG. Une relation entre la première feuille et le premier entre-nœud paraît se préciser. En effet, si les conditions expérimentales sont favorables à la croissance du premier entre-nœud, ce qui est réalisé lors de cultures à l'obscurité, c'est surtout cet organe qui bénéficie des effets d'AG, tandis que la première feuille ne présente aucune amélioration de croissance. En revanche, si les cultures sont maintenues à la lumière et qu'ainsi l'élongation du premier entre-nœud ne se produise pas, la première feuille, cependant reliée à la plante entière, devient susceptible de réagir à AG, au moins après le 7e jour de culture.

A la suite de ces constatations, il semble que, dans les cas où, chez certaines espèces, la gibbérelline s'est révélée inactive sur la croissance des limbes foliaires de plantes intactes, l'interprétation des résultats pourrait être utilement envisagée sous l'angle des corrélations de croissance.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) L'acide gibbérellique nous a été fourni par les Établissements Lilly et Co., Indianapolis.

(2) M. Radley, *Ann. Bot.*, 22, 1958, p. 297-307.

(3) J. Van Overbeek, D. W. Racusen, M. Tagamy et W. J. Hugues, *Plant Physiol.* 32 Suppl., 1957, XXXII.

(4) S. Kuraishi et T. Hashimoto, *Bot. Mag.*, Tokyo, 70, 1957, p. 86-92.

GÉNÉTIQUE. — *Variations génétiques de la levure au cours de la croissance sur l'acide lactique comme seule source de carbone.* Note (*) de M. PIERRE GALZY, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'accoutumance à l'acide lactique comme seule source de carbone pour la croissance, est due, au moins en partie, à la sélection massive de mutants caractérisés par la morphologie coloniale (mutants « lisses »). La mutation « lisse » est stable en multiplication végétative. La mutation reverse (lisse vers plissé), est extrêmement rare et n'est pas sélectionnée même en milieu glucosé.

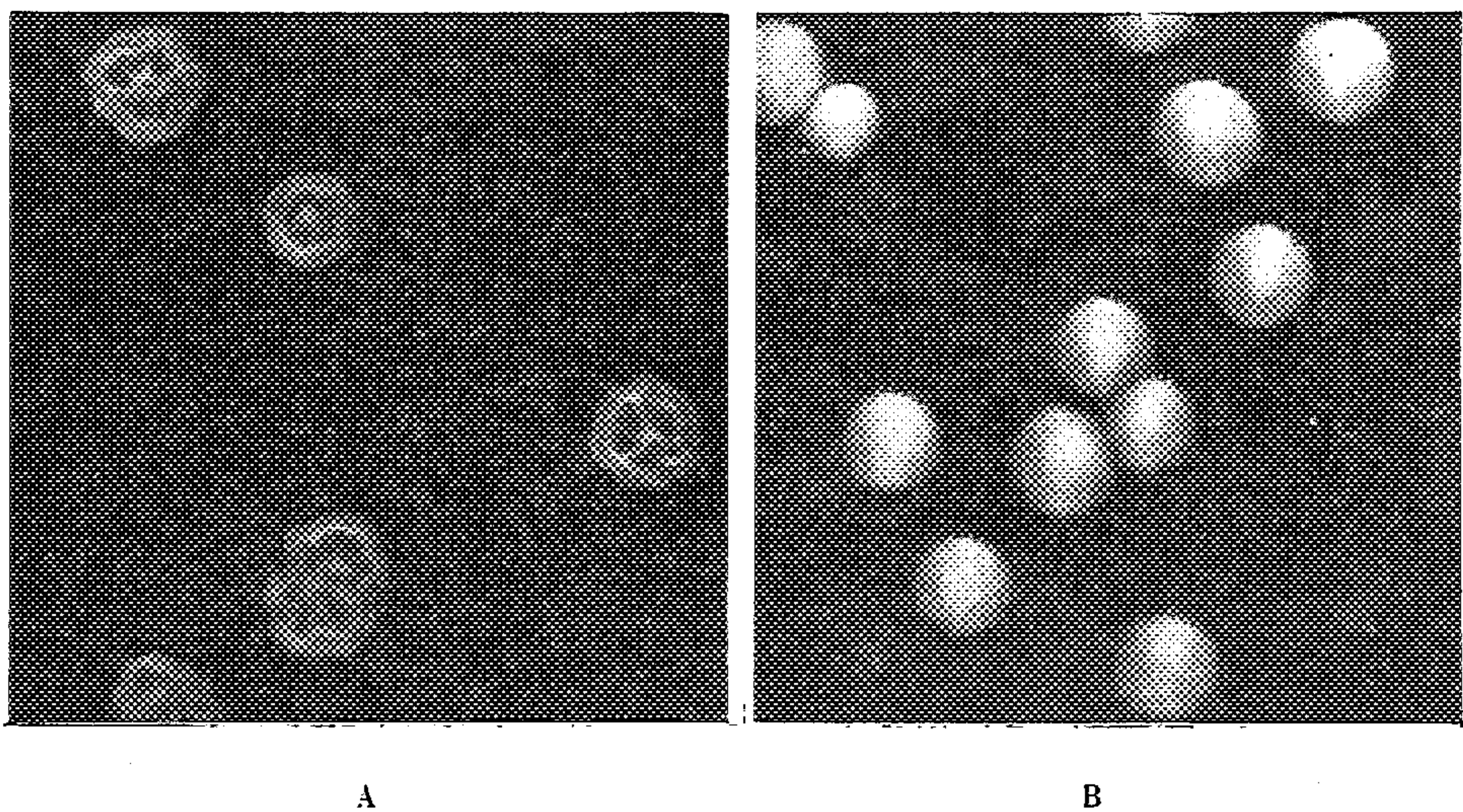
La culture prolongée, durant 50 générations cellulaires des souches 59 R et 1 258-7 *a* de *Saccharomyces cerevisiæ* sur un milieu synthétique (milieu G) où l'acide lactique est la seule source de carbone, conduit à une accoutumance caractérisée par un taux de croissance accru [1]. Au contraire, les souches 276-3 *d* et 276-3 *br*, présentent dans les mêmes conditions un taux de croissance constant. Le mécanisme de cette accoutumance pourrait relever, soit de la sélection de mutants, soit de l'adaptation enzymatique, soit des deux phénomènes.

Dans le but de mettre en évidence des mutants éventuels nous avons étalé sur ce même milieu gélosé à 40 g/l les souches d'origines (c'est-à-dire non accoutumées) (*o*) et les souches accoutumées (*l*). Il était permis de penser que des différences de vitesse de croissance sur lactate se traduiraient par des différences de morphologie de colonies. Les souches d'origines conservées sur milieu glucosé sont étalées, soit directement, soit après avoir effectué une culture de courte durée (quelques générations cellulaires) sur le milieu à base de lactate. Les souches accoutumées ont effectué au moins 50 générations cellulaires sur lactate au moment de l'étalement. Aucune différence de taille n'a été observée entre les colonies de 59 R-*o* et de 59 R-*l*; *par contre, l'aspect des colonies présente des différences intéressantes.* La souche 59 R-*o* donne des colonies « en chou-fleur » fortement plissées et de couleur blanc mat (*fig.* A); quelques colonies cependant sont « lisses » et brillantes (*fig.* B).

Les colonies obtenues par étalement de la souche 59 R-*l* sont au contraire en majorité « lisses ». Ces différences de morphologie coloniale ne sont décelables que lorsque les colonies sont formées sur le milieu solide contenant du lactate. L'étalement sur un milieu identique mais contenant du glucose ne permet pratiquement pas de distinguer les deux types coloniaux. Nous avons déterminé le pourcentage de colonies lisses obtenues par étalement des diverses souches en expérience (tableau I).

Les caractères « colonie lisse » et « colonie en chou-fleur », sont stables et se transmettent par voie végétative. Diverses colonies lisses ou plissées ont été prélevées; après plusieurs générations cellulaires l'étalement de ces subclones permet de contrôler le type colonial de la culture : dans tous

les cas le type de la colonie initiale s'est maintenu. Cependant, lorsque la culture se prolonge, la mutation « colonie lisse » apparaît généralement dans les clones plissés. A partir d'un étalement de 59 R-*o* par exemple, nous avons isolé deux colonies plissées (clones 59 RP-5 et 59 RP-6) et deux colonies lisses (clones 59 RL-5 et 59 RL-6); ces clones ont été cultivés pendant 30 générations cellulaires sur milieu à base de lactate d'une part, sur milieu glucosé d'autre part. Le pourcentage de colonies lisses dans les diverses cultures est contrôlé par des étalements sur milieu gélosé au lactate. Les résultats sont donnés dans le tableau II dans lequel on indique le nombre de générations cellulaires effectuées sur le milieu à l'étude entre l'isolement du clone et le moment de l'étalement.



A B

TABLEAU I.

Pourcentage de colonies « lisses ».

Souches.	59 R.	276-3*d*.	276-3*br*.	1 258-7*a*.
o sur glucose...........	3	0	100	0,3
o sur G lactate..........	3	0	100	0,6
l sur G lactate..........	97	0,5	100	99

Nous voyons que la mutation « colonie lisse » est apparue dans les clones plissés de 59 R aussi bien dans des cultures sur glucose que dans des cultures sur lactate. Alors que ce mutant n'est pas favorisé par la sélection naturelle dans les cultures sur glucose et s'y maintient à un très faible pourcentage, il élimine au contraire progressivement la souche plissée dans les cultures sur lactate. Il est intéressant de noter que la sélection massive du type « lisse » à partir du type « plissé » s'opère rapidement sur lactate, tandis que la sélection du type « plissé » à partir du type « lisse » n'a jamais été observée même sur glucose. La mutation reverse (lisse vers plissé) n'a été trouvée dans nos cultures qu'une seule fois.

TABLEAU II.

Pourcentage de colonies « lisses ».

Nombre de générations.	10.	15.	20.	25.	30.
Cultures successives sur du milieu liquide glucosé.					
59 RP-5	0	0	0	0	0
59 RP-6	0	0	3,5	3,5	2,5
59 RL-5	100	100	100	100	100
59 RL-6	100	100	100	100	100
Cultures successives sur du milieu liquide au lactate.					
59 RP-5	4	36	97	91	95
59 RP-6	1	5	12	27	–
59 RL-5	100	100	100	100	100
59 RL-6	100	100	100	100	100

L'augmentation de la vitesse de croissance sur lactate observée pour 59 R et 1 258-7 *a* au cours de subcultures successives dans des milieux à base de lactate s'explique donc par la sélection de mutants spontanés « colonies lisses ». Il n'a pas été observé d'accoutumance pour la souche 276-3 *d*, bien que ses colonies soient également en « chou-fleur ». L'avantage sélectif de la mutation est peut-être moins important pour cette souche qui présente un taux de croissance élevé dès la première culture sur lactate. Il se peut également que cette mutation, bien que possible, soit très rare chez cette souche. Enfin, 276-3 *br* ne peut présenter d'accoutumance puisque ses colonies sont « lisses ».

Ces résultats permettent de mettre en évidence le rôle de la sélection d'un mutant dans le mécanisme génétique de l'accoutumance. Ils n'excluent pas la possibilité qu'une adaptation enzymatique se produise également [1], [2] lorsqu'une levure est cultivée sur lactate comme seule source de carbone. L'étude de la transmission héréditaire des caractères « colonies lisses » et « colonies en chou-fleur » fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) P. GALZY et P. P. SLONIMSKI, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2423.

(2) P. GALZY et P. P. SLONIMSKI, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2556.

(*Station de Technologie agricole,*
École Nationale d'Agriculture, Montpellier.)

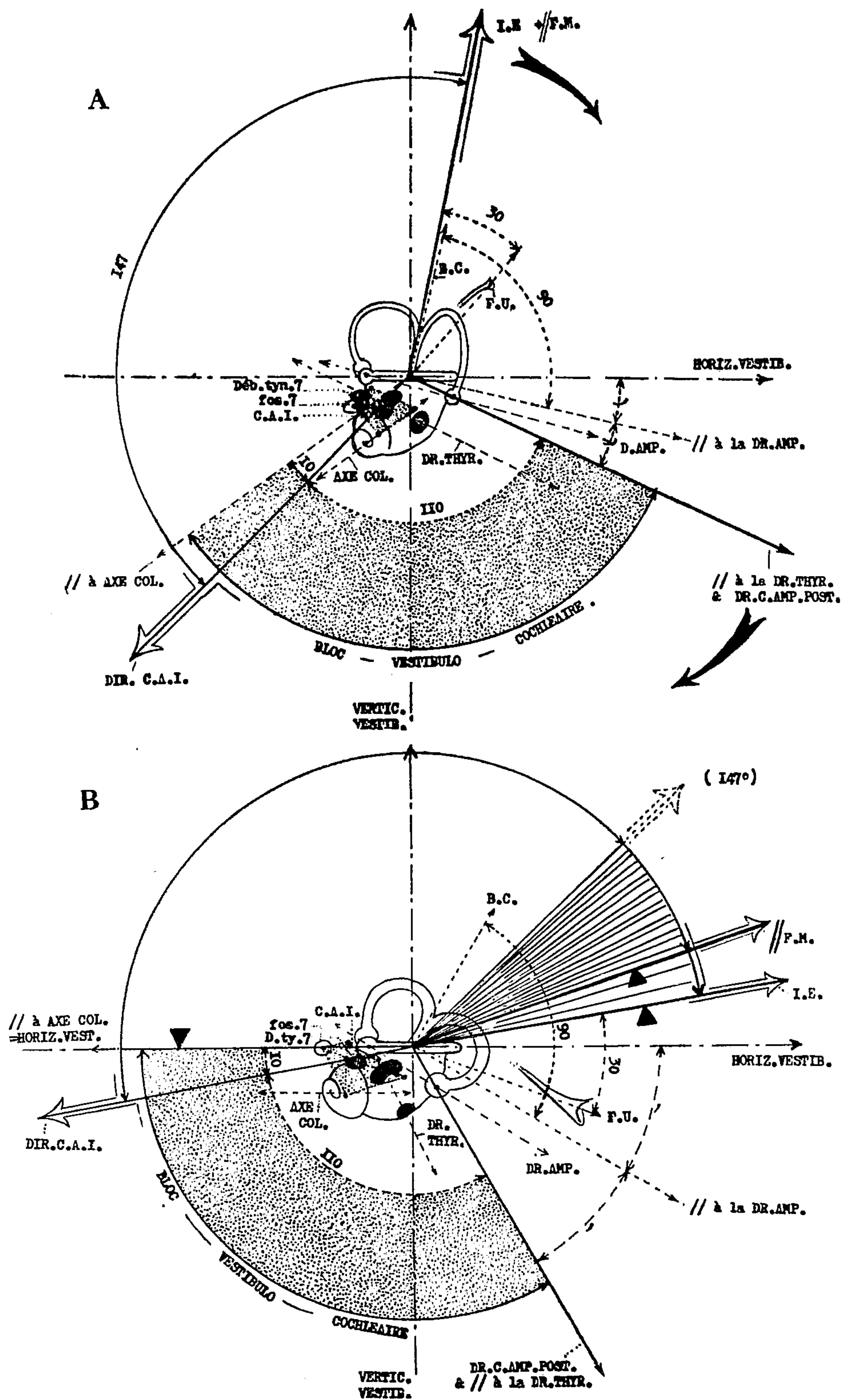
ANTHROPOLOGIE. — *Relations angulaires entre le vestibule osseux et l'arrière-crâne des Mammifères.* Note (*) de MM. **Antoine Delattre** et **Raphaël Fenart**, présentée par M. Robert Courrier.

Les images sont les projections sur le plan sagittal médian du crâne, des vues latérales externes des vestibules gauches d'un Mammifère quadrupède type, (A) et de l'Homme (B).

Ces vestibules sont orientés de telle manière que la trace du plan du canal semi-circulaire latéral soit horizontale (horizontale vestibulaire). L'axe vertical (verticale vestibulaire) est la trace du plan perpendiculaire au précédent, passant par les centres des boucles des canaux latéraux droit et gauche. Les plans se coupent suivant une droite : l'axe vestibien, dont la trace sur les images, est réduite à un point qui sera utilisé comme point de départ de directions subissant un mouvement de rotation.

L'examen des images indique : 1° des modifications dans la morphologie des vestibules et dans la position de certains de leurs éléments; 2° des changements importants dans la direction des flèches (joignant le centre de rotation à certains points, ou qui sont parallèles à certaines directions) par rapport aux axes de référence, et 3° une constance des angles compris entre ces directions notables dont l'ensemble tourne.

Trois grandes directions sont à considérer spécialement : 1° la direction du centre de l'ampoule du canal postérieur (Dr. C. Amp. Post.) avec laquelle est confondue la parallèle à la droite thyridienne (Dr. Thyr.) joignant les centres des fenêtres; 2° celle du centre du conduit auditif interne (Dir. C. A. I.), et 3° celle de l'inion externe (I. E.). Cette dernière est confondue en A (Mammifères, l'Homme exclu) avec une parallèle à la direction du *Foramen magnum* (// F. M.). Sur les figures A et B, en pointillés, le « bloc vestibulo-cochléaire » (entre la droite centro-amp. postérieure et la parallèle à l'axe columellaire, située à 10° en avant de la Dir. du C. A. I.) a même valeur angulaire (110° + 10°) mais il s'est déplacé en totalité dans le sens des aiguilles d'une montre (flèches noires) jusqu'à atteindre, en B, l'horizontale vestibulaire. Cette rotation intéresse donc : l'ampoule du canal postérieur, les deux fenêtres, le limaçon et le conduit auditif interne, ici stylisé par un quadrilatère joignant les points suivants, en projection sagittale : l'entrée du canal de Morgagni, le point central de la columelle, la fossette du facial (fos. 7) et le point canaliculaire (orifices des filets se rendant aux ampoules des canaux antérieurs et latéraux). Le débouché du facial sur la paroi interne de la caisse du tympan (déb. tym. 7), en hachures, est beaucoup plus stable. Les canaux : antérieur et latéral, ne subissent pas la rotation; et quelques éléments subissent une rotation moitié moindre que celle du bloc vestibulo-cochléaire : il s'agit de la parallèle à la droite ampullaire de Beauvieux (Dr. amp.), et de la direction de la branche


A
I.E // F.M.
30
B.C.
F.U.
90
147
HORIZ.VESTIB.
Déb.tyn.7
fos.7
C.A.I.
D.AMP.
// à la DR.AMP.
DR.THYR.
AXE COL.
110
// à AXE COL.
// à la DR.THYR.
& DR.C.AMP.POST.
BLOC — VESTIBULO — COCHLEAIRE
DIR. C.A.I.
VERTIC.
VESTIB.
B
(147°)
B.C.
// F.M.
I.E.
// à AXE COL.
=HORIZ.VEST.
C.A.I.
fos.7
D.ty.7
90
30
HORIZ.VESTIB.
F.U.
DIR.C.A.I.
AXE
COL.
DR.
THYR.
DR.AMP.
// à la DR.AMP.
BLOC — VESTIBULO — COCHLEAIRE
VERTIC.
VESTIB.
DR.C.AMP.POST.
& // à la DR.THYR.

commune aux canaux : antérieur et postérieur (B. C.) qui fait avec la précédente un angle de 90°. Ces déplacements n'ont pu se produire sans un accroissement sus-ampullaire postérieur de la paroi utriculaire latérale, allant de pair avec un « emboutissement » de cette paroi entre la fenêtre ovale et l'ampoule du canal latéral (entre autres choses !).

Une rotation de même amplitude que celle du bloc vestibulo cochléaire s'observe pour la direction de l'inion externe (et de la // au *foramen magnum*), d'où angulation constante (en A) de 147° entre elle et celle du C. A. I.; et la fossette unguéale (F. U.) se situe sur une flèche à 30° de celle de l'inion externe.

Donc, par rapport à des éléments fixes du labyrinthe qui déterminent le système d'axes adoptés, des portions : labyrinthiques et postéro-crâniennes tournent d'une manière harmonieuse au cours de l'évolution phylogénique des Mammifères. Ceci vient de ce que cette rotation est sous la dépendance de celle du trou occipital, encadré par le « paléo-occipital », et dont la position varie en fonction du degré de redressement du Mammifère; celui-ci conservant par ailleurs un canal latéral fixé dans sa position, par rapport à la verticale du lieu.

Chez l'Homme le bloc vestibulo-cochléaire est en situation limite, ce qui fait que l'inion externe et le *foramen magnum* ont continué seuls le mouvement pour se disjoindre, puis se trouver bloqués à leur tour (les triangles noirs représentent l'endroit où se font les blocages des mouvements).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(*Travail du Laboratoire de Crâniologie comparée de la Faculté libre de Médecine de Lille,* 56, *rue du Port.*)

PHYSIOLOGIE. — *Androstènedione, transdéhydroandrostérone et progestérone chez le Rat blanc carencé en vitamine A.* Note (*) de M. **René Grangaud**, Mme **Thérèse Conquy** et M. **Marc Nicol**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat blanc carencé en vitamine A, l'accroissement pondéral provoqué par l'administration de progestérone est notablement augmenté par adjonction d'androstènedione. La transdéhydroandrostérone, précurseur biochimique immédiat de celle-ci, ne manifeste pas cet effet additif. La vitamine A intervient donc directement ou indirectement dans la conversion de la transdéhydroandrostérone en androstènedione *in vivo.*

La notion de relations métaboliques entre vitamine A et hormones stéroïdes repose actuellement sur un ensemble de données expérimentales ([1]) à ([6]) qui tendent ainsi à préciser la nature de certaines des fonctions biochimiques de la vitamine. Il a été en particulier récemment établi que chez le Rat blanc carencé, la synthèse de la corticostérone est considérablement ralentie ([7]), ([8]). Il en est de même de celle de la progestérone. En effet, tandis que cette hormone administrée à la ratte albinos carencée provoque un accroissement pondéral notable, retarde la xérophtalmie, empêche ou supprime la colpokératose et prolonge la survie, la prégnénolone n'exerce dans des conditions identiques aucune de ces actions ([9]). Ces faits conduisent donc à admettre qu'en l'absence de vitamine A, la conversion de la prégnénolone en progestérone est abolie et que par conséquent la vitamine est, *directement ou indirectement*, impliquée dans cette transformation *in vivo.*

La vicariance qu'exerce la progestérone à l'égard de la vitamine A n'est cependant que partielle car l'accroissement pondéral reste inférieur à la normale, la xérophtalmie n'est que retardée et la survie prolongée d'une vingtaine de jours seulement. Il était donc naturel d'envisager l'intervention de la vitamine A dans la biosynthèse d'autres hormones stéroïdes et de rechercher en particulier son éventuelle participation à la transformation de la transdéhydroandrostérone en Δ_4-androstène-3.17-dione ([10]), étape essentielle du métabolisme des androgènes surrénaliens semblable, du point de vue chimique, à celle qui conduit de la prégnénolone à la progestérone. Cette hypothèse de travail trouve une justification supplémentaire dans l'action classiquement reconnue des hormones androgènes sur l'anabolisme protidique : à cet égard un effet additif de celui obtenu avec la seule progestérone pouvait être attendu de l'administration, en plus de celle-ci, soit d'androstènedione, soit de transdéhydroandrostérone. De l'analyse des réponses, il était possible d'escompter des conclusions semblables à celles résultant de la comparaison des actions de la prégnénolone et de la progestérone en l'absence de vitamine A.

Protocole et résultats expérimentaux. — Dix huit rats albinos de souche Wistar (8 ♂, 10 ♀) âgés de 26 à 30 jours et pesant exactement 32 g ont

été sevrés et divisés en quatre lots A, A′, T et T′. Les animaux de chaque lot ont été soumis au régime de base dépourvu de facteurs vitaminiques A précédemment décrit ([5]). A partir du 10e jour après le sevrage et tous les deux jours jusqu'au terme de l'expérience ils ont reçu en injection sous-cutanée :

lots A (4 ♂) et A′ (5 ♀) : 2 mg de progestérone + 2 mg de Δ_4-androstène-3.17-dione en solution aux concentrations respectives de 4 mg/ml dans de l'huile végétale dévitaminée;

lots T (4 ♂) et T′ (5 ♀) : 2 mg de progestérone + 2 mg de transdéhydroandrostérone dans le même solvant et aux mêmes concentrations que pour les lots A et A′ ([11]).

Les poids moyens de chaque lot ont alors été notés régulièrement tous les cinq jours. L'ensemble des pesées a été consigné dans le tableau ci-dessous :

Nombre de jours après le sevrage.	Lot A.	Lot T.	Lot A′.	Lot T′.
15...........	54,2	46,0	47,0	44,2
20...........	64.2	49,5	56,7	47,2
25...........	70,5	53,2	62,0	54,2
30...........	80,7	57,2	63,2	60,7
35...........	87,5	62,5	67,2	63,0
40...........	88,7	68,0	69,2	66,2
45...........	83,7	67,7	69,2	68,0
50...........	83,5	68,5	67,7	66,5

Presque simultanément chez tous les sujets des quatre lots, les premiers signes d'ailleurs discrets de xérophtalmie sont apparus vers le 40e jour après le sevrage. L'aggravation ne s'est faite que lentement et en fin d'expérience l'atteinte oculaire était nettement moins sévère que chez des animaux purement et simplement carencés.

Discussion. — La comparaison des lots A (progestérone et androstènedione) et T (progestérone et transdéhydroandrostérone) montre que chez le mâle, l'androstènedione provoque un accroissement pondéral notablement plus important que celui de la transdéhydroandrostérone : l'écart entre les poids moyens des deux lots, déjà de 14,7 g au 20e jour après le sevrage, est de 23,5 g au 30e jour et s'accentue encore jusqu'au 35e jour où il atteint 25 g (les poids moyens étant alors respectivement pour les sujets du lot A et ceux du lot T de 87,5 et de 62,5 g). D'autre part, la courbe de poids du lot A se situe nettement au-dessus de celle antérieurement rapportée ([12]) d'animaux n'ayant reçu que de la progestérone, ce qui signifie que les effets des deux hormones sont susceptibles de s'ajouter.

Ainsi, l'androstènedione accentue notablement l'effet de croissance de la progestérone; la transdéhydroandrostérone par contre ne manifeste dans les mêmes conditions aucun effet additif : les animaux du lot correspondant se comportent très sensiblement, toutes choses égales d'ailleurs,

comme ceux qui, lors d'expériences antérieures, ne recevaient que de la progestérone [13].

La comparaison des lots A' et T' paraît moins significative, en ce sens que les deux courbes de croissance sont peu divergentes. On constate néanmoins qu'au cours des vingt premiers jours de traitement, l'accroissement pondéral est supérieur pour le lot A' : c'est seulement quand les animaux sont âgés de 60 jours environ (ce qui correspond sensiblement au moment de la maturité sexuelle) que l'écart s'amenuise. Sans qu'il soit possible pour l'instant d'en donner une interprétation décisive, ces faits suggèrent l'hypothèse d'une conversion de l'androgène en œstrogènes par l'ovaire devenu fonctionnel.

Il convient enfin de souligner que, dans tous les cas, l'administration d'androgène n'a pas provoqué de retard notable dans l'apparition de la xérophtalmie, les animaux se comportant à cet égard comme ceux recevant la seule progestérone.

En conclusion, le fait essentiel qui se dégage de ces expériences est que chez le Rat mâle carencé en vitamine A, l'administration simultanée d'androstènedione et de progestérone provoque un accroissement pondéral nettement supérieur à celui enregistré dans les mêmes conditions avec la progestérone seule. L'addition de transdéhydroandrostérone à la progestérone n'est suivie d'aucun effet décelable. Chez le Rat carencé en vitamine A, la transformation de la transdéhydroandrostérone en androstènedione paraît donc empêchée, ce qui réciproquement conduit à admettre que la vitamine A est nécessaire à cette transformation *in vivo*.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) R. L. Hays et K. A. Kendall, *J. Nutrit.*, 59, 1956, p. 337.

(2) K. A. Kendall et R. L. Hays, *J. Nutrit.*, 70, 1960, p. 10.

(3) G. Wolf, S. R. Wagle, R. A. Van Dyke et B. C. Johnson, *J. Biol. chem.*, 230, nº 2, 1958, p. 979.

(4) R. A. Van Dyke, B. C. Johnson et G. Wolf, *Fed. Proc.*, 19, nº 1, 1960, p. 412.

(5) R. Grangaud et Th. Conquy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3274.

(6) Th. Conquy, *Thèse de Doctorat d'Université* (*Pharmacie*), Alger, 1960.

(7) R. A. Van Dyke et G. Wolf, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 327.

(8) R. A. Van Dyke, G. Wolf et B. C. Johnson, *A. C. S. abstracts*, Boston, avril 1959, 9 A.

(9) R. Grangaud, Th. Conquy et M. Nicol, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 931.

(10) R. I. Dorfman, *IVe Congrès International de Biochimie*, Vienne, septembre 1958.

(11) Progestérone, androstènedione et transdéhydroandrostérone nous ont été fournies à l'état pur par les Établissements Roussel.

(12) R. Grangaud, Th. Conquy et M. Nicol, Société de Biologie d'Alger, séance du 18 février 1960.

(13) Il n'est cependant pas exclu que la transdéhydroandrostèrone ne possède par elle-même une action anabolique discrète. Des expériences en cours tentent de préciser ce point.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté mixte de Médecine et Pharmacie d'Alger.)

PHYSIOLOGIE. — *Une solution de glucose recevant une dose stérilisante de rayons γ présente une activité antirachitique de composé de structure.* Note de M. **Paul Fournier** et Mlle **Marguerite Forestier** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Une solution de glucose traitée par des rayons γ aux doses employées pour stériliser des aliments présente une activité antirachitique de composé de structure. Sous l'effet de l'ingestion de cette solution, le Rat absorbe et retient mieux le calcium, tandis que disparaissent les signes sanguins et osseux de rachitisme.

Le groupe des composés de structure englobe nombre de corps dont les propriétés plastiques communes se manifestent en diverses circonstances physiologiques ou pathologiques à l'égard du squelette. Ils agissent aussi sur le développement d'organes abdominaux, notamment sur celui du cæcum. Parmi ces composés, dont le lactose est le type, certains sont si peu métabolisables, tels le mannitol ou le L-xylose, que l'activité des composés de structure pourrait résulter de leur mauvaise utilisation. Cette considération a conduit à montrer que le grillage au four transforme les glucides énergétiques typiques, glucose et amidon, en substances douées des qualités plastiques des composés de structure (2).

Des moyens plus actuels de dénaturation des glucides énergétiques conduiraient à la formation de corps dont certains sont des composés de structure. Par l'action des radiations ionisantes sur le glucose en solution il se formerait de l'acide glycuronique (3). Ce qui est contesté (4). Pour de fortes doses de rayons γ, le glucose est décomposé en acides glycuronique et gluconique, arabinose, xylose, érythrose, dihydroxyacétone, glyoxal, formol (5). Dans le présent travail, nous recherchons si les doses de radiations ionisantes employées pour stériliser les aliments confèrent à une solution de glucose l'activité de composés de structure.

Préparation de la solution. — Pendant 96 h, 200 ml d'une solution de glucose à 12 % sont irradiés, en présence d'air, par une source de ^{60}Co, à une intensité de dose de 3.10^{18} eV/h/ml (1).

Essais d'identification. — La recherche des corps précédemment signalés est négative. La solution irradiée possède les caractères suivants :

1° une diminution de la teneur en glucose, de l'ordre de 1/10e;

2° un spectre ultraviolet caractéristique (*fig.* 1). Dilution aqueuse à 1/25e : maximum, 260; minimum, 235 mμ, les intensités diminuant avec le temps. Dilution à 1/25e dans un tampon à pH 10,5 : augmentation des intensités d'absorption; maximum, 285; minimum, 245 mμ; avec le temps, diminution de l'intensité de l'absorption au maximum, augmentation au minimum. La courbe spectrale est inchangée après fermentation de la solution par la levure de bière. Formation d'une 2.4-dinitrophénylhydrazone brique (fusion pâteuse de 160 à 170°). L'extraction de cette hydrazone par

l'acétate d'éthyle fait perdre à la solution ses caractères spectraux. En solution dans NaOH N, cette hydrazone donne une coloration violette (maximum : 555 à 560 mμ);

3° un pH 3 en fin d'irradiation, qui, ensuite, tend encore à s'abaisser. Présence d'un monoacide (pK 3,95), non carbonylé, la solution de dinitrophénylhydrazone dans l'acétate d'éthyle ne cédant rien à une solution aqueuse de Na_2CO_3.

Essais d'activité. — La solution de glucose qui, du fait de l'irradiation, renferme au moins deux nouveaux corps, non identifiés mais caractérisés,

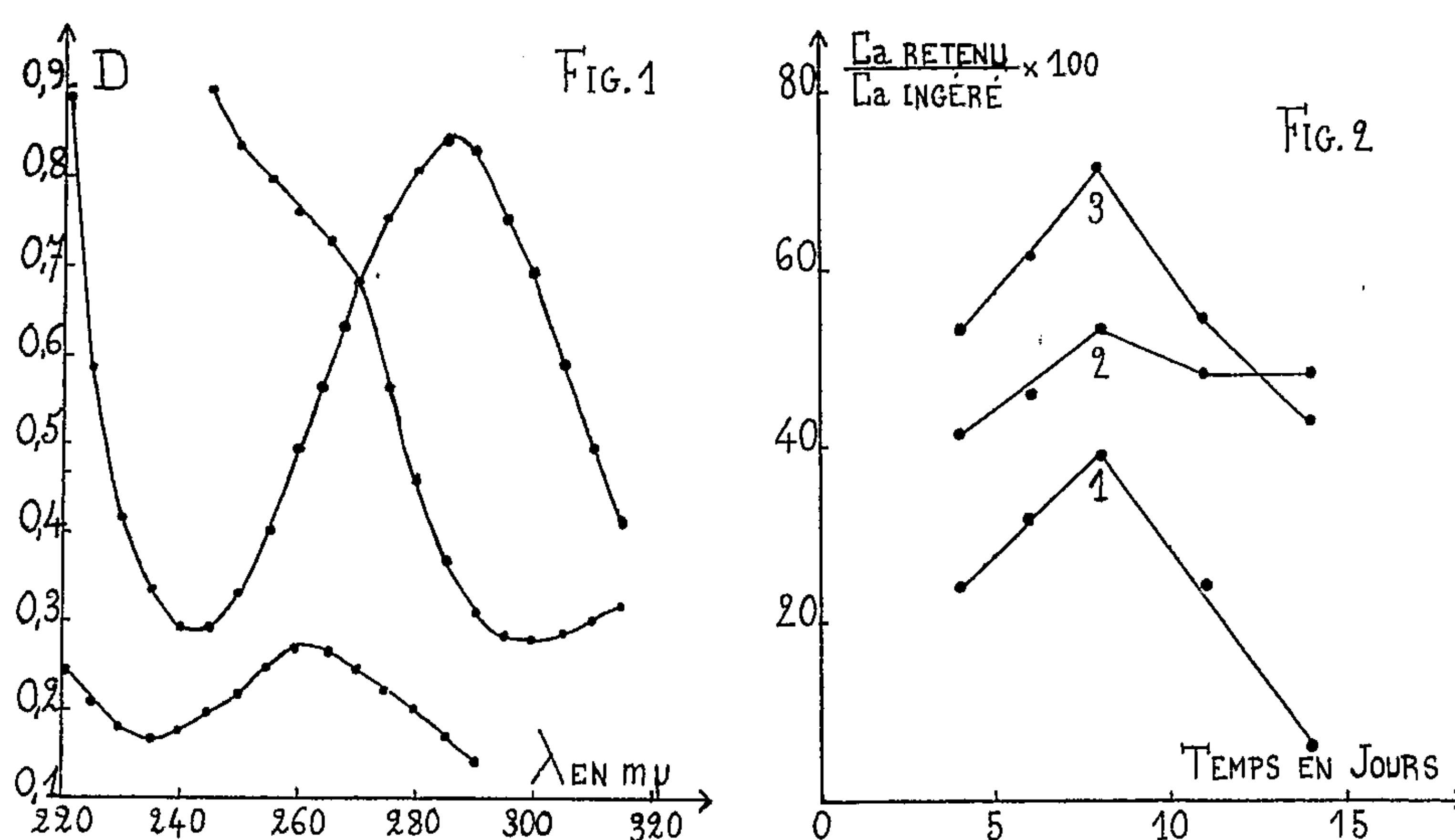


Fig. 1. — Spectre ultraviolet de la solution de glucose traitée par des rayons γ. 1, dilution à 1/25e (pH 4); 2, dilution à 1/25e dans un tampon (pH 10,5); 3, après traitement par la 2.4-DNPH, puis extraction avec de l'acétate d'éthyle (dilution à 1/25e, pH ajusté à 10,5).

Fig. 2. — Variations du coefficient d'utilisation du calcium.
1, lot glucose ordinaire; 2, lot glucose irradié; 3, lot lactose.

l'un carbonylé, l'autre acide, a-t-elle, à l'égard du rachitisme du Rat, l'activité des composés de structure ?

Dans une première période de 20 jours, 24 rats albinos de 70 g ont un régime de faible teneur en calcium (50 mg), régime dont la composition a été donnée antérieurement ([6]). A la fin de cette période, le sacrifice de six rats permet de vérifier que sous l'effet de ce régime s'est développé un rachitisme marqué par un effondrement de la calcémie (50 mg/l) et par des perturbations de l'ossification endochondrale, notamment l'épaississement des cartilages de conjugaison.

Pendant une seconde période, les rats, répartis en trois lots de 6, reçoivent des régimes de teneur normale en calcium. La composition du régime des rats du 1er lot, dit lot « glucose ordinaire », est, en grammes pour 100 g :

amidon, 46,5; glucose, 24; caséine, 15; huile d'arachide, 8; levure, 3; mélange salin, 3; vitamine A, 0,0002; TiO_2 0,5; eau, 200. Dans le régime du 2e lot, dit lot « glucose irradié », le glucose et l'eau sont remplacés par 200 ml de la solution irradiée de glucose à 12 %. Le régime du 3e lot, dit lot « lactose » ne diffère du premier que par l'introduction de 16 % de lactose à la place de la même proportion d'amidon. Dès l'administration des régimes calciques, chaque rat est introduit dans un dispositif qui permet de recueillir les excréments dont l'analyse fournit les éléments du bilan calcique. Au 16e jour, les rats sont sacrifiés. Le calcium sérique est dosé; les tibias sont examinés.

Les rats qui reçoivent avec leur régime la solution de glucose traitée par une dose stérilisante de radiations γ mangent et croissent normalement. Ils absorbent et retiennent beaucoup plus de calcium que les animaux dont la ration comporte du glucose ordinaire. Ainsi, après 4 jours d'administration des régimes calciques, les rats du 2e lot (glucose irradié) retiennent 23,2 mg de calcium; ceux du 1er lot (glucose ordinaire) n'en retiennent que 13 mg. Cet accroissement de l'utilisation calcique s'accentue en cours d'expérience (*fig.* 2). Notons que les animaux du lot « lactose » utilisent encore mieux le calcium.

La guérison des signes sanguins et osseux de rachitisme accompagne l'accroissement de l'absorption et de la rétention calciques. En fin d'expérience, les rats qui reçoivent de la solution irradiée de glucose, ou du lactose, ont retrouvé une teneur normale en calcium sérique (de 96 à 114 mg/l) tandis que les animaux du 1er lot, dont le régime comporte du glucose ordinaire, ont une calcémie encore basse (67 à 90 mg/l). La minceur régulière du cartilage de conjugaison du plateau tibial, la disposition parallèle des travées osseuses, indiquent que la solution irradiée de glucose a, sur la reprise générale des processus d'ossification, le même effet favorable que le lactose et les autres composés de structure ([6]).

([1]) Les irradiations ont été réalisées par M. Lefort au moyen du dispositif qu'il a installé à Orsay, au Laboratoire de Physique nucléaire. *Cf.* M. Lefort et X. Tarrago *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 61 A.

([2]) P. Fournier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3744.

([3]) G. Phillips, *Nature*, 173, 1954, p. 173.

([4]) C. Bothner-By et E. Balazs, *Radiation Res.*, 6, 1957, p. 302.

([5]) G. Phillips et G. Moody, *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 6, 1959, p. 78.

([6]) P. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3050.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition, 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de quelques dérivés inhibiteurs des monoamino-oxydases sur le cycle œstral de la Ratte normale et traitée par la réserpine.* Note (*) de M. **Giorgio Bignami**, présentée par M. Robert Courrier.

La nialamide et la β-phénylisopropylhydrazine, deux dérivés ayant en commun la propriété d'inhiber les monoamino-oxydases, sont en mesure de bloquer le déclenchement de la pseudogestation par la réserpine administrée en dose unique le jour de l'œstrus ou le premier jour du dioestrus. La nialamide toutefois ne bloque pas le déclenchement de la pseudo-gestation par excitation mécanique du col utérin.

Au cours de ces dernières années, à côté de recherches d'ordre physiologique tendant à mettre en évidence le rôle du système nerveux central dans la sécrétion de quelques hormones de l'hypophyse antérieure (1), (2), (3), (4), d'autres travaux ont mis en évidence l'action de certains dérivés sur le déclenchement ou l'inhibition de l'ovulation, en particulier chez le Lapin et chez le Rat. Chez le Lapin porteur de lésions chirurgicales, Sawyer (2) a montré l'effet de l'histamine, tandis que Barraclough et Sawyer (5) ont décrit le blocage de l'ovulation par différents produits et en particulier par des doses élevées de chlorpromazine et de réserpine. Chez la Ratte, Tuchmann-Duplessis (6) a pu provoquer un diœstrus prolongé par des doses répétées de réserpine, alors que Barraclough et Sawyer (7), (8) ont démontré que des doses élevées de réserpine et de chlorpromazine sont en mesure de déclencher une pseudo-gestation; ces derniers, se fondant sur les résultats des investigations électrophysiologiques, ont les premiers souligné la différence entre les mécanismes mis en jeu par la réserpine et par la chlorpromazine (5).

Les rapports existant entre les diverses actions pharmacodynamiques de la réserpine et les effets qu'elle exerce sur le métabolisme de la 5-hydroxytriptamine et de la nor-adrénaline dans le cerveau ont permis de reconnaître l'antagonisme existant entre les effets sédatifs de la réserpine et l'action stimulante centrale d'un ensemble de dérivés qui possèdent en commun la propriété d'inhiber l'action des monoamino-oxydases (9). Déjà Psychoyos (10) a rapporté que l'iproniazide (Marsilid) supprime chez le Rat la pseudo-gestation provoquée par la réserpine. Il nous a paru donc intéressant de rechercher si cette action pouvait être reliée de façon plus générale au pouvoir inhibiteur des monoamino-oxydases dont sont doués plusieurs autres dérivés, tels que la nialamide (Niamid) [N-benzyl-β-(isonicotinylhydrazine) propionamide] (11) et la β-phényl-isopropylhydrazine (Catron) (12).

Nous nous sommes servis de rattes vierges de souche Wistar, de 150 à 220 g, présentant un cycle œstral régulier. Les animaux ont reçu par la voie sous-cutanée : *a.* la réserpine; *b.* les dérivés inhibiteurs des monoamino-oxydases ou l'association des deux médicaments. Dans ce dernier

cas le dérivé inhibiteur a été administré 2 h avant la réserpine toutes les fois où les deux produits devaient être administrés le même jour. Le début du traitement a été fixé en tenant compte du cycle œstral : l'on entend par « jour 0 » le jour de l'œstrus. Les résultats ont été résumés dans le tableau ci-dessous :

Les faits que nous avons exposé ici mettent en évidence que le nouveau groupe des médicaments inhibiteurs des monoamino-oxydases, dont on connaît par ailleurs les propriétés analeptiques et centrales, paraît également capable d'intervenir au cours des mécanismes de contrôle exercés par le système nerveux central sur la sécrétion des hormones gonadotropes du lobe antérieur de l'hypophyse. En employant au cours de nos expériences deux de ces dérivés connus pour leurs propriétés inhibitrices des monoamino-oxydases, largement répandus en clinique et chimiquement très différents (nialamide et phénylisopropylhydrazine), nous avons pu constater que, pratiquement dépourvus d'action propre sur le cycle œstral du Rat, ils sont cependant en mesure de s'opposer aux effets de la réserpine. Un de ces dérivés (nialamide) s'est toutefois avéré sans action sur le déclenchement de la pseudo-gestation par excitation mécanique du col utérin.

(*) Séance du 2 mai 1960.

(1) J. E. MARKEE, C. H. SAWYER et W. H. HOLLINSHEAD, *Endocrinology*, 38, 1946, p. 345.
(2) C. H. SAWYER, *Amer. J. Physiol.*, 180, 1955, p. 37.
(3) J. W. EVERETT, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 786.
(4) M. NIKITOVITCH-WINER et J. W. EVERETT, *Endocrinology*, 62, 1958, p. 522.
(5) C. A. BARRACLOUGH et C. H. SAWYER, *Endocrinology*, 61, 1957, p. 341.
(6) H. TUCHMANN-DUPLESSIS, *Presse Médicale*, 64, 1956, p. 2189.
(7) C. A. BARRACLOUGH, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 262.
(8) C. A. BARRACLOUGH et C. H. SAWYER, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 563.
(9) B. B. BRODIE, A. PLETSCHER et P. A. SHORE, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 116, 1956, p. 9.
(10) A. PSYCHOYOS, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1086.
(11) R. P. ROWE, *Dis. of Nerv. Syst.*, 20, 1959, p. 5.
(12) A. HORITA, *J. Pharmacol. exp. Ther.*, 122, 1958, p. 176.

(*Istituto Superiore di Sanità, Rome, Service de Chimie Therapeutique.*)

Réserpine.	Inhibiteurs des MAO.	Excitation mécanique du col.	Nombre de rats.	Durée moyenne du diœstrus (*) au cours des deux cycles précédant le traitement (en jours).	Durée du premier diœstrus (*) après le traitement pour chacun des rats (en jours).	Nombre de rats présentant un diœstrus de 8 jours et plus à la suite du traitement.	Durée moyenne du premier diœstrus après le traitement (en jours).	Pourcentage de l'antagonisme exercé à l'égard des effets de la réserpine.
1 mg/kg le jour 1	–	–	8	2,6	10, 10, 10, 11, 11, 12, 14, 15	8/8	11,6	–
–	Nialamide 20 mg/kg le jour 0 20 mg/kg le jour 1	–	8	2,4	2, 2, 2, 2, 2, 2, 3, 3	0/8	2,2	–
–	Phényl-isopropyl hydrazine 10 mg/kg le jour 0	–	8	2,5	3, 3, 4, 4, 5, 5, 5, 6	0/8	4,4	–
1 mg/kg le jour 1	Nialamide 20 mg/kg le jour 0 20 mg/kg le jour 1	–	12	2,9	3, 3, 4, 4, 4, 4, 7, 9, 10, 11, 11, 12	5/12	6,8	58,3
1 mg/kg le jour 1	Phényl-isopropyl-hydrazine 10 mg/kg le jour 0	–	12	2,6	3, 3, 3, 4, 4, 4, 4, 4, 6, 6, 8, 11	2/12	5,0	83,3
1 mg/kg le jour 1, 0,5 mg/kg le jour 3 et 0,25 mg/kg les jours 5, 7 9 et 11	–	–	8	2,5	11, 11, 12, 15, 15, 16, 16, 17	8/8	14,1	–
–	Nialamide 10 mg/kg les jours 1, 3, 5, 7, 9, 11	–	8	2,6	2, 2, 3, 3, 3, 3, 3, 3	0/8	2,7	–
1 mg/kg le jour 1, 0,5 mg/kg le jour 3 et 0,25 mg/kg les jours 5, 7 9 et 11	Nialamide 10 mg/kg les jours 1, 3, 5, 7, 9, 11	–	8	3,1	5, 11, 11, 13, 14, 14, 18, 41	7/8	15,9	12,5
–	–	Le jour 0	5	3,1	10, 10, 10, 10, 11	5/5	10,2	–
–	Nialamide 20 mg/kg le jour —1 20 mg/kg le jour 0	–	8	2,4	2, 2, 3, 3, 4, 4, 4, 4	0/8	3,2	–
–	Nialamide 20 mg/kg le jour —1 20 mg/kg le jour 0	Le jour 0	8	3,3	10, 10, 10, 10, 10, 9, 11, 12	8/8	10,2	Aucune inhibition de l'effet de l'excitation mécanique

(*) Sans compter le jour du premier proœstrus.

BIOLOGIE. — *Influence de deux sulfamides hypoglycémiants, la carbutamide et la chlorpropamide, sur le développement post-natal du Rat.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude comparative de deux sulfamides hypoglycémiants montre non seulement que la chlorpropamide est dépourvue d'activité tératogène mais qu'elle exerce aussi une influence moins nocive que la carbutamide sur le développement fœtal et la survie post-natale.

Nous avons précédemment décrit les effets qu'exerce l'ingestion de sulfamides hypoglycémiants sur la gestation et le développement fœtal du Rat ([1]), ([2]). L'un d'entre eux, la carbutamide, s'est avéré très nocif; il détermine des avortements et des malformations fréquentes dont le pourcentage varie, selon les conditions expérimentales, de 25 à 40 %. La tolbutamide est également tératogène alors que le 2259 R.P. et la chlorpropamide provoquent moins de résorptions et ne déterminent pas de malformations ([3]), ([4]).

En même temps qu'ils perturbent l'évolution de la gestation, les sulfamides hypoglycémiants freinent souvent aussi la croissance fœtale. Par suite de l'utilisation thérapeutique de plus en plus fréquente de ces substances, il nous a paru utile de compléter nos observations en examinant leurs répercussions sur le développement post-natal.

Comme dans nos précédentes observations, nous avons utilisé des rattes primipares d'un poids moyen de 180-200 g. Elles ont été maintenues à une température constante de 22°, nourries avec des biscuits du commerce supplémentés de viande, de blé et de verdure. L'évolution de la gestation a été suivie par des frottis vaginaux quotidiens et par des pesées régulières. La découverte des spermatozoïdes dans les frottis est considérée comme le premier jour de la gestation. Les sulfamides hypoglycémiants ont été donnés du 1er au 12e jour de la gestation à la dose quotidienne de 200 mg par animal soit en étant incorporés à la nourriture, soit par sonde gastrique.

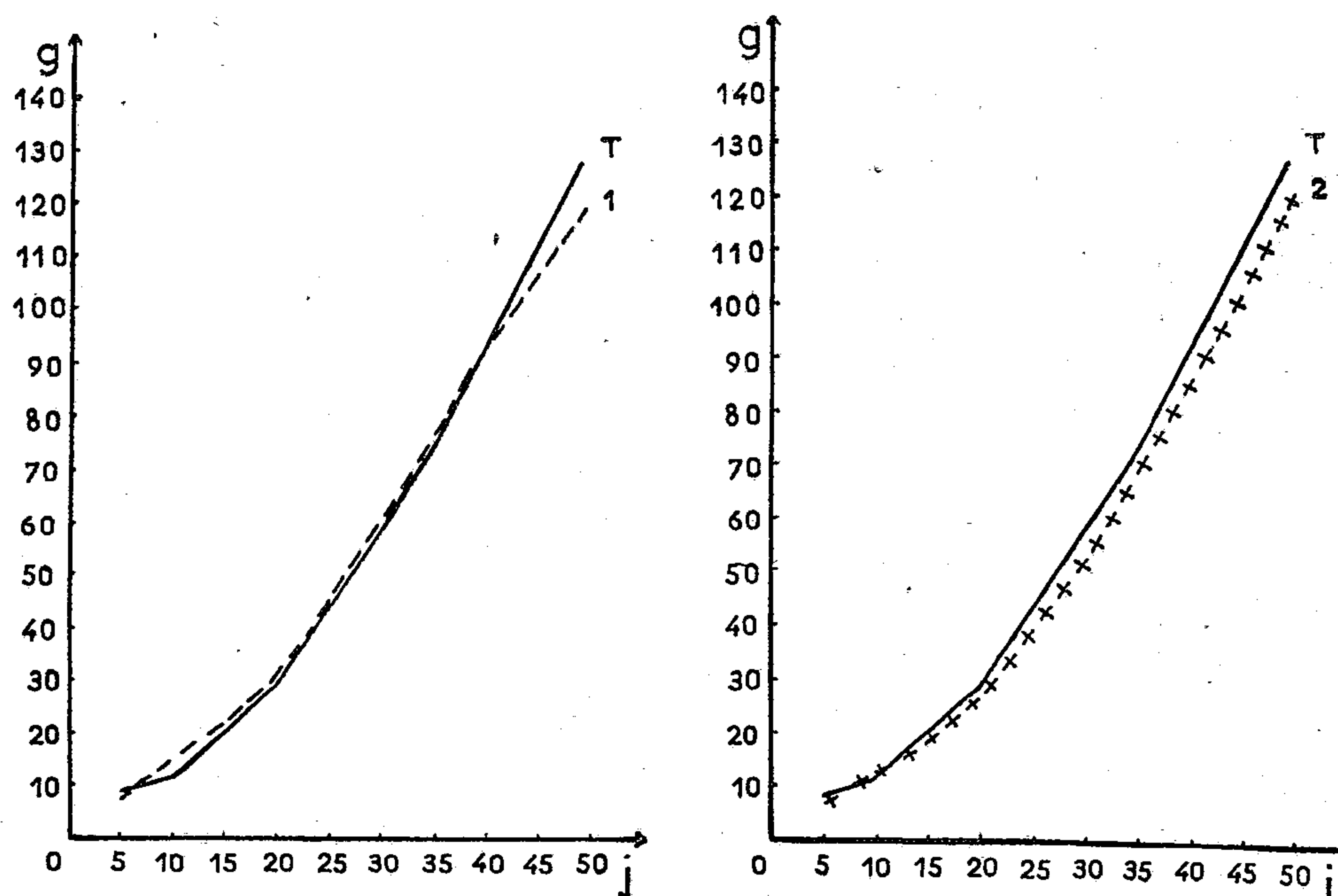
Dans une première série d'expériences, la carbutamide a été incorporée à la nourriture. Les animaux présentent alors une forte anorexie de sorte qu'il nous a semblé nécessaire de les comparer à un lot de rattes soumis à une alimentation restreinte comprenant 5 g de nourriture au lieu de 12 g, par animal et par jour.

Sur 46 rattes traitées par la carbutamide, 65 % avortèrent, 15 % eurent une mise-bas retardée de 2 à 3 jours. Les autres animaux eurent des fœtus de taille légèrement réduite et un nombre important d'entre eux présenta des malformations oculaires. La moitié seulement de ces jeunes rats survécut au-delà de 15 jours. Dans le groupe des 20 rattes sous-alimentées

on constata 30 % d'avortements, pas de troubles de la mise-bas, aucune malformation et un développement satisfaisant des nouveau-nés.

Ces résultats indiquent que l'anorexie provoquée par la carbutamide aggrave vraisemblablement ses effets nocifs sur la gestation et le développement fœtal mais ne peut être tenue pour responsable de ses effets tératogènes, puisque dans le second groupe aucune anomalie n'a été constatée.

Aussi dans une deuxième série d'expériences, dans laquelle nous avons



Courbes de croissance de rats nés de mères traitées par la carbutamide (1) par la chlorpropamide (2). T, témoins.

essayé de comparer les répercussions sur la croissance post-natale des sulfamides qui se sont avérés pendant la gestation respectivement le plus nocif, la carbutamide et le moins nocif, la chlorpropamide, le traitement a été fait par sonde gastrique ce qui supprime l'anorexie.

essayé de comparer les répercussions sur la croissance post-natale des

Dans ces conditions, les résultats ont été très nets comme l'indique le tableau.

Répercussions de la carbutamide et de la chlorpropamide sur le pourcentage de nouveau-nés.

Traitement.	Nombre de rats.	Mise-bas anormale.	Nombre moyen de petits par portée.	Présence de malformations.
Témoin	8	0	8,9	—
Carbutamide	16	3	4	+
Chlorpropamide	22	1	6	—

Sous l'action de la carbutamide plus de la moitié des fœtus sont résorbés,

la mise-bas est perturbée et les nouveau-nés présentent des anomalies apparentes. Il s'agit généralement d'anophtalmies ou de microphtalmies uni- ou bilatérales et dans un cas d'une hydrocéphalie. Signalons qu'il est impossible d'établir le pourcentage de malformations lorsque les mères mettent bas car un nombre indéterminé de nouveau-né anormaux est rapidement dévoré.

Chez les rattes traitées par la chlorpropamide le pourcentage de résorptions est inférieur à 30 %, la mise-bas a été normale, à l'exception d'un cas, et aucune malformation n'a été décelée.

La chlorpropamide s'avère donc moins nocive que la carbutamide et diffère surtout de cette dernière par l'absence d'activité tétatogène. Elle est également moins dangereuse dans ses répercussions sur le développement post-natal puisque la mortalité est plus faible que chez les descendants de mères traitées par la carbutamide. Toutefois, il est à remarquer que si le pourcentage de survie diffère d'un produit à l'autre, la croissance des survivants est sensiblement normale comme l'indiquent les graphiques.

Ces observations qui confirment l'absence d'activité tératogène de la chlorpropamide montrent aussi qu'elle a une influence moins nocive que la carbutamide puisqu'elle permet la survie d'un plus grand nombre d'animaux.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 156.
(2) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1134.
(3) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Acad. Nat. Med.*, 143, 1959, p. 238.
(4) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1160.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Conditions histologiques de la régénération chez l'annelide* Magalia perarmata *Marion et Bobr.* Note (*) de MM. **Marcel Abeloos** et **Yves Thouveny**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'Hésionide *Magalia perarmata* possède une trompe exsertile qui s'étend jusque dans le 6e segment et se prolonge dans le 7e segment par un proventricule. Le premier dissépiment sépare les segments 7 et 8. La chaîne nerveuse n'est pas séparée de l'épiderme ventral. Les cordons nerveux, plus volumineux dans la région antérieure que dans la région postérieure, sont presque latéraux dans le premier segment et se rapprochent progressivement pour s'accoler au niveau du 2e segment.

La régénération antérieure peut revêtir quatre aspects différents suivant le niveau d'amputation.

1° Pour que la régénération se produise sur une section interparapodiale exécutée entre le 1er et le 4e segment, elle doit être accompagnée de l'extirpation de la trompe, le proventricule demeurant en place (1).

La cicatrisation s'établit rapidement par l'affrontement de l'épiderme dorsal et de l'épiderme ventral. Le proventricule se dédifférencie et obture finalement la lumière du tube digestif. Très tôt apparaît dans l'axe du corps, aux dépens des cellules mésodermiques dédifférenciées, un tractus mésenchymateux qui relie le mésenchyme sous-jacent à l'épiderme cicatriciel à un autre foyer mésenchymateux situé autour du proventricule.

36 h après la section, et toujours en rapport avec l'extrémité des chaînes nerveuses dont les fibres s'allongent, l'épiderme dédifférencié montre une « activation » caractérisée par le développement d'une basophilie cytoplasmique et l'hypertrophie des nucléoles. Cette activation est suivie d'une prolifération de cellules qui engendrent le prostomium avec le cerveau et l'invagination stomodéale. Le stomodéum s'allonge vers l'arrière, guidé par le tractus mésenchymateux, et rejoint finalement le proventricule dédifférencié. Le mésenchyme fournit la partie musculaire de la trompe et au bout de 8 jours, une trompe fonctionnelle munie de mâchoires est complètement régénérée. En même temps, le peristomium et le premier segment sétigère se différencient.

2° Lorsque la section interparapodiale est effectuée dans la région comprise entre le 4e et le 6e segment, la régénération, si elle se produit, est toujours incomplète. L'activation épidermique s'étend peu à peu à tout l'épiderme cicatriciel au fur et à mesure de la pénétration des fibres nerveuses, mais le prostomium qui se forme tardivement dans la région dorsale est muni d'une seule paire d'yeux. De plus, à l'intérieur du segment lésé, il n'y a pas, comme dans le cas précédent, formation d'un tractus mésenchymateux. Un mois après la section, l'invagination stomodéale qui s'est amorcée n'a pas atteint le tube digestif. Le tractus mésenchymateux

paraît donc indispensable à l'allongement du stomodéum. Ce cas semble donc différer essentiellement du précédent par l'absence de réaction du mésoderme.

3° Certaines sections faites dans les segments 4 à 6 et, dans tous les cas, les sections postérieures au 7e segment, dans la région endodermique, cicatrisent normalement mais ne fournissent pas de tête. Dans les cas les plus favorables, on obtient un bourgeon ventral tardif qui évolue en parapode supplémentaire. L'étude histologique de ces cas montre que l'activation de l'épiderme cicatriciel est alors limitée aux cellules ventrales qui sont directement en contact avec les fibres nerveuses sectionnées. Les cellules épidermiques activées se divisent et constituent un bourgeon sétigère, mais le mésoderme dédifférencié de son côté reste inactif.

4° Dans la région des 4e et 6e segments et dans les régions plus postérieures, on n'obtient dans la majorité des cas, aucune régénération. L'étude histologique montre que l'activation épidermique est plus étroitement localisée que dans les cas précédents à un petit nombre de cellules de l'épiderme cicatriciel ventral. Le mésoderme dédifférencié antérieurement entre l'épiderme cicatriciel et le tube digestif ne s'est pas activé.

Ainsi, dans les quatre cas étudiés, on observe une *activation* de l'épiderme cicatriciel, déterminée par le contact des chaînes nerveuses, dont l'étendue décroît lorsque le niveau de la section se déplace vers l'arrière. Dans le 1er cas seulement, les tissus mésenchymateux réagissent et la morphogenèse se poursuit, la formation d'un *tractus mésenchymateux* orientant la reconstituion complète du tube digestif. Dans le 2e et le 3e cas, le mésenchyme répond mal à une activation épidermique plus faible et l'épiderme, seul actif, édifie seulement, soit un prostonium incomplet avec une ébauche stomodéale qui reste isolée, soit un ou deux parapodes hétéromorphiques. Enfin, dans le 4e cas, l'insuffisance de l'activation épidermique supprime toute morphogenèse.

La distribution en gradient des potentialités régénératrices semble donc en étroite corrélation avec l'importance de l'activation épidermique. D'autre part celle-ci varie, selon le niveau du corps, dans le même sens que la proportion de tissu nerveux présent sur la surface de section. Dans la régénération des membres des Urodèles, l'activité de l'épiderme est fonction de la densité des fibres nerveuses sur la surface de section ([2]). Le mécanisme de l'activation épidermique est peut-être le même chez les Annélides.

En résumé, les variations du pouvoir régénérateur céphalique de *Magalia perarmata* Marion et Bobr. en fonction du niveau, dépendent d'interactions entre épiderme et mésenchyme et paraissent liées à un gradient dans l'activation épidermique déterminée par la quantité de tissu nerveux présente sur la section.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) M. ABELOOS, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1109.

([2]) M. SINGER, *J. Exp. Zool.*, 111, 1949, p. 189 et 126, 1954, p. 419.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération de l'œil de l'Isopode* Idotea baltica (*Aud.*). Note (*) de Mlle **Suzanne Pastre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La régénération de l'œil composé extirpé seul ou avec diverses parties du système nerveux a été étudiée en vue d'élucider l'existence d'un « territoire de régénération » épidermique à propriétés spécifiques.

A. *Régénération totale ou partielle des ommatidies seules.* — L'ablation des ommatidies sur une portion seulement de la surface oculaire est toujours suivie de régénération. Les ommatidies partiellement lésées peuvent se compléter. Un dépôt irrégulier de pigment sur la plage cicatricielle précède la différenciation des nouvelles ommatidies régénérées. Celles-ci apparaissent avec une taille inférieure à celle des organes intacts et s'accroissent au cours des mues ultérieures. Les ommatidies nouvelles apparaissant à chaque mue ont une taille progressivement croissante, égale à la taille déjà atteinte par les ommatidies formées lors des mues précédentes.

Dans les divers types d'ablation partielle réalisés (moitié antérieure, postérieure ou dorsale), la différenciation des ommatidies régénérées progresse à partir du bord de la plage intacte.

L'ablation totale de l'œil composé, même accompagnée de l'extirpation de portions du tégument céphalique voisin, est suivie de régénération dans 85 % des cas. La différenciation des nouvelles ommatidies s'effectue à partir d'un centre situé dans la partie antéro-dorsale de la plage oculaire et progresse, à partir de ce point, plus rapidement en direction antéro-postérieure. Ce centre de différenciation semble correspondre à la région de l'épiderme cicatriciel la plus proche des organes nerveux sous-jacents.

Après des ablations complètes bilatérales, j'ai observé parfois l'absence de régénération d'un seul côté du corps. Le défaut exceptionnel de régénération semble donc attribuable à des causes locales, sans doute relatives à la cicatrisation, non à des facteurs humoraux généraux.

B. *Influence du système nerveux central sur la régénération.* — Le système nerveux central, qui n'est pas indispensable à la régénération des antennes de l'Idotée ([1]), intervient dans la régénération des yeux.

1° L'ablation totale de l'œil composé avec le *nerf optique* et la *glande du sinus* qui lui est liée n'est suivie de régénération que dans un quart des cas. Dans les autres cas, on observe seulement un dépôt irrégulier de pigment identique à celui qui caractérise la première phase d'une régénération normale. Dans le cas de régénération, la différenciation d'ommatidies précède le rétablissement des connexions anatomiques entre le lobe optique et le tégument : l'influence du système nerveux semble s'exercer à distance.

La même opération pratiquée bilatéralement détermine une forte morta-

lité. J'ai obtenu cependant quelques régénérations parmi les survivants, avec des cas de régénération unilatérale montrant que la possibilité de régénération dans ce type d'intervention doit être attribuée à des facteurs locaux.

2° L'ablation de l'œil avec le nerf optique, la glande du sinus et, en outre, le *lobe optique*, n'est jamais suivie de régénération. A la seconde mue post-opératoire, le tégument cicatriciel est envahi par des chromatophores comme le tégument banal. Le lobe optique n'est pas régénéré. On n'observe jamais de formation antennaire. Une ablation seulement partielle des ommatidies ne suffit pas pour assurer la régénération.

Ces résultats ne parlent pas en faveur de l'existence d'un territoire ectodermique où seraient localisées les compétences oculaires. Ils montrent que le lobe optique et le nerf optique sont indispensables à la différenciation des yeux par le tégument. L'influence du système nerveux apparaît double : le lobe optique seul suffit à assurer la première phase de la régénération représentée par le dépôt irrégulier de pigment, tandis que la différenciation complète des ommatidies exige, en outre, la présence du nerf optique et de la glande du sinus. Ajoutons que la simple section du nerf optique ne provoque pas de régression de l'œil.

En résumé, l'œil composé d'*Idotea* régénère même après ablation d'une portion du tégument voisin. L'ablation du lobe optique empêche toute régénération. La simple section du nerf optique permet encore le dépôt de pigment qui précède la différenciation des ommatidies.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) M. BOSSUAT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2530.

BIOCHIMIE. — *Étude de la sécrétion des glandes mandibulaires des reines et des ouvrières d'abeilles* (Apis mellifica) *par chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de M. **Michel Barbier** et Mlle **Janine Pain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans la présente Note, nous décrivons l'étude, par chromatographie en phase gazeuse, des sécrétions des glandes mandibulaires des reines, des ouvrières élevées en présence de leur reine, ainsi que des ouvrières orphelines.

Nous avons disposé à cet effet, d'un appareil Pye Argon chromatographe (W. G. Pye and Co. Ltd. Cambridge, Grande-Bretagne), à chambre de détection par ionisation. Les conditions d'utilisation sont demeurées les mêmes au cours des différents essais : colonne de 115/0,7 cm, phase gazeuse : argon; phase stationnaire : 5 % d'huile de silicone, « Dow Corning Fluid 550 », fixée sur célite lavée à l'acide, 30/60 « Mesh », Johns-Manville; température de la colonne : 200°; vitesse du courant gazeux : 31 ml/mn, mesurée à l'entrée de la colonne; voltage du détecteur : 1500 V.

Au moyen de cette technique, nous avons examiné séparément les glandes mandibulaires de deux reines fécondes et attractives, et les glandes mandibulaires de six ouvrières, soit naissantes, soit âgées de 14 jours mais orphelines, soit d'âge inconnu, mais prélevées à l'intérieur de la ruche dans le cercle d'abeilles entourant la reine.

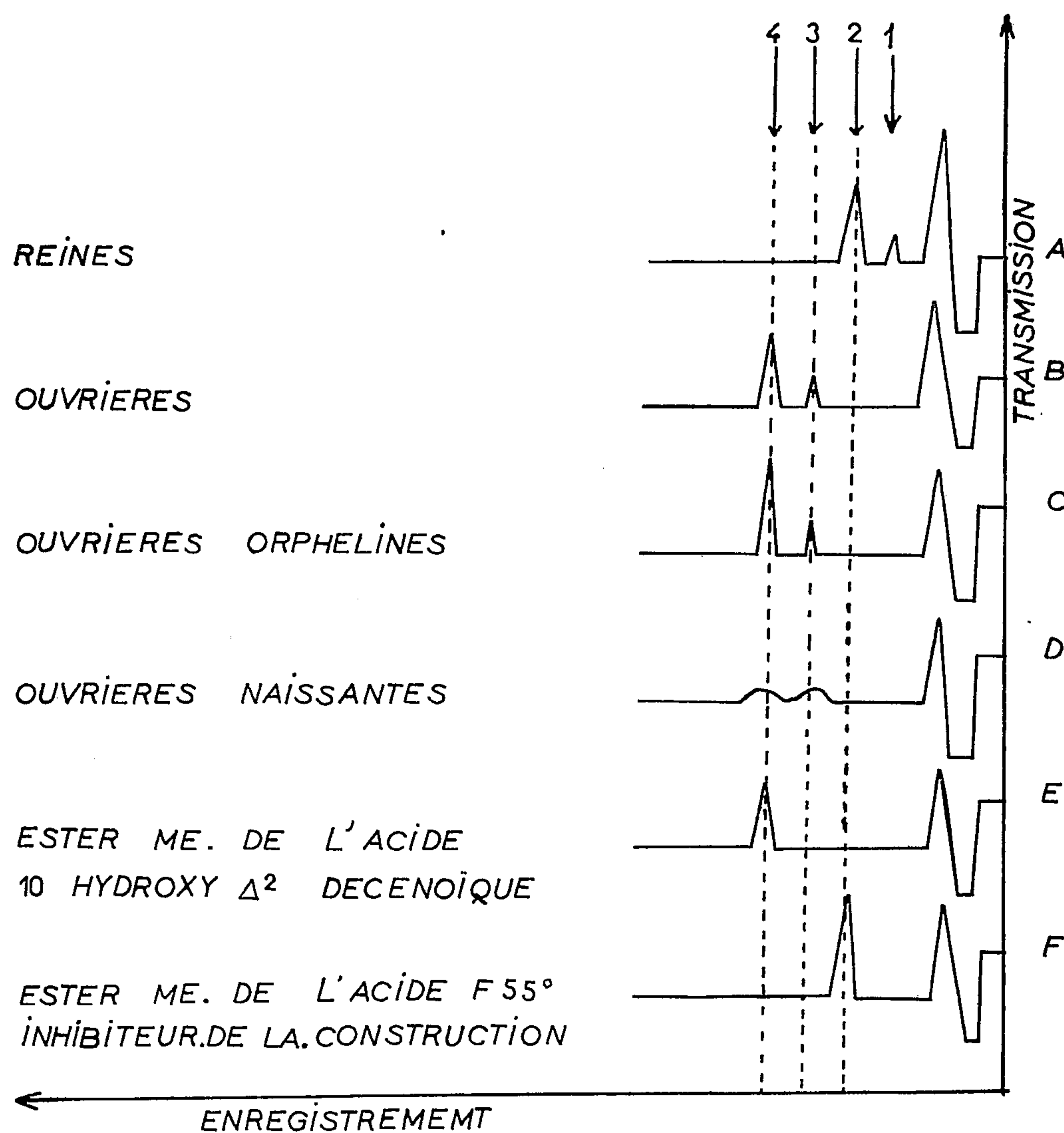
Les glandes mandibulaires aussitôt disséquées, sont immergées dans quelques millilitres d'éther. Elles sont alors broyées dans un petit mortier, sous une faible couche d'éther. Après filtration, et concentration des solutions, on prépare les esters méthyliques, par action rapide (2 mn) d'une solution éthérée de diazométhane. On concentre ensuite au plus petit volume possible (5 μl environ); pour chaque injection, dans l'appareil, on prélève alors de 1 à 2 μl dans une micropipette. Les résultats que nous avons obtenus sont reportés sur la figure 1. Si l'on injecte les extraits sans avoir estérifié, on n'obtient aucun pic, ce qui indique que les substances étudiées sont bien des acides. La répétition de ces essais à 150° montre qu'il n'y a pas de fractions plus volatiles, en quantités détectables.

L'examen des résultats obtenus permet de constater une différence fondamentale entre la sécrétion des glandes mandibulaires des reines et la sécrétion des glandes mandibulaires des différentes ouvrières.

Les quatre substances (1, 2, 3, 4) (*fig.* 1) détectées lors de ces essais, sont des acides insaturés. En effet, l'injection dans le chromatographe, après traitement des extraits estérifiés, par une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, ne permet pas de retrouver ces pics.

Le pic 4 possède le même volume de rétention que l'ester méthylique de

l'acide 10-hydroxy-Δ-2-décénoïque (chromatogramme *e*). *On remarque l'absence de cet acide dans les glandes mandibulaires de reines.* Ce phénomène est particulièrement intéressant et ne semble pas avoir été signalé auparavant.



Le pic 2, des sécrétions mandibulaires de reines (chromatogramme *a*), possède le même volume de rétention que l'ester méthylique d'un acide F 55° isolé par chromatographie préparative sur papier, à partir des fractions actives extraites des reines ([1]) (une publication détaillée sera faite ultérieurement sur l'isolement et les propriétés de cet acide). Il se pourrait que cet acide, substance principale sécrétée par les glandes mandibulaires des reines, corresponde à un produit d'oxydation de l'acide 10-hydroxy-Δ-2-décénoïque, que sécrètent les glandes mandibulaires des ouvrières. En effet,

cet acide est α-β-insaturé (spectres ultraviolet et infrarouge), P. M. mesuré par titrage potentiométrique, 183,1; pK 5,8. Le spectre infrarouge indique en outre l'absence de groupe OH autre que celui du carboxyle (spectre mesuré dans KBr anhydre), et la présence d'un groupe carbonyle non conjugué.

L'acide F 55° est inhibiteur de la construction des cellules royales (test effectué avec 0,1 mg sur une population de 200 ouvrières). Cette propriété, ainsi que la description de cet acide, sont en accord avec les résultats récemment reportés par Butler, Callow et Johnston [2] pour un acide F 50° que ces auteurs ont isolé des têtes de reines. Nous avons trouvé que cet acide inhibiteur de la construction des cellules royales est inattractif, vis-à-vis des jeunes ouvrières, ce qui confirme les résultats que nous avons signalés précédemment [3], montrant que l'attractivité est due à un mélange de substances. Cependant, *la présence de cet acide* F 55° *est indispensable pour la reconstitution de l'odeur attractive*. En effet, si l'on ajoute à cet acide, la fraction la plus volatile du mélange actif, obtenue par distillation entre 20 et 60° sous 0,1 mm, qui présentée seule est inattractive, on reconstitue l'odeur attractive de la reine. Nous avons donc pu mettre en évidence dans l'extrait des reines d'abeilles, trois activités distinctes : l'odeur complexe responsable de l'attractivité, la substance responsable de l'inhibition de la construction des cellules royales et l'activité stérilisante. Il semblerait, à première vue, que la phérormone des reines d'abeilles soit à activités multiples.

La chromatographie en phase gazeuse, utilisant un détecteur à ionisation, est une technique extraordinairement sensible; elle nous a permis de poser le principe d'une différenciation fonctionnelle importante entre les sécrétions des glandes mandibulaires des abeilles ouvrières et des reines d'abeilles. Ces essais mériteraient d'être étendus à d'autres catégories d'insectes sociaux, fourmis et termites en particulier.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Cet isolement a été effectué lors du stage de l'un de nous (M. B.) à l'Institut de Chimie organique de l'Université de Bâle au laboratoire du Docteur O. Schindler.

(2) *Nature*, 184, 1959, p. 1871.

(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1126.

(*Institut de Biologie physicochimique, Paris, Station de recherches apicoles, Bures-sur-Yvette.*)

PHARMACOLOGIE. — *Étude pharmacologique de l'aubier de* Tilia sylvestris *L. Effet sur la fibre lisse des vaisseaux et de l'intestin* (1). Note (*) de M. Raymond Cahen, présentée par M. Léon Binet.

L'atomisat d'aubier de *Tilia sylvestris* L. abaisse la pression carotidienne du chien normotensif, dilate les vaisseaux périphériques de l'oreille isolée de lapin, lève le spasme musculaire produit par le chlorure de baryum sur l'intestin isolé de lapin. Ces effets ne sont pas de nature cholinergique et semblent dus exclusivement à un effet dépresseur direct sur la fibre lisse des vaisseaux ou de l'intestin.

Bien que la médecine populaire se soit intéressée à l'aubier de tilleul (*Tilia sylvestris* L.), aucune étude pharmacologique n'a, à notre connaissance, été effectuée. La possibilité d'obtenir un extrait aqueux concentré et préparé dans des conditions qui altèrent au minimum l'effet physiologique, nous a incité à nous pencher sur ce problème.

Nous avons utilisé un atomisat préparé comme suit. L'aubier récolté sur des arbres abattus de *Tilia sylvestris* L. sauvages, âgés de 30 à 40 années, récoltés dans la région du Dauphiné, du Vercors et de la Chartreuse, est desséché, puis traité par 10 fois son poids d'eau distillée à l'ébullition pendant une durée de 1 h. Le décocté filtré est atomisé à une température inférieure à 80°, desséché en un temps maximal de 5 s. On obtient un produit pulvérulent qui, pour l'essai pharmacologique, est mis en solution aqueuse à une concentration de 20 %. Cet atomisat est dans cette Note désigné sous l'appellation : LL-93.

1. *Effet hypotenseur.* — LL-93 a été injecté par voie intraveineuse à des doses de 0,05 à 0,20 g/kg de poids corporel chez 12 chiens anesthésiés au pentobarbital, normotensifs, non soumis à la respiration artificielle. Déjà à la dose de 0,05 g dans huit essais, on note une chute de la pression carotidienne qui, suivant les animaux, varie de 16 à 100 % et se prolonge pendant un temps variant entre 8 et 30 mn. Toutefois, si l'on injecte à nouveau la même dose de LL-93, sur le même chien lorsque la pression est redevenue normale, dans 5 cas sur 5, la seconde injection ne produit qu'une réaction extrêmement faible et de courte durée (*fig.* 1). D'autre part, LL-93 ne modifie ni les effets hypotenseurs de l'acétylcholine et de l'histamine, ni l'effet hypertenseur de l'adrénaline. L'effet hypotenseur de LL-93 semble d'origine périphérique car il n'est pas inhibé par atropinisation.

2. *Effet vaso-dilatateur périphérique.* — LL-93 exerce également une vasodilatation sur un organe excisé, tel que l'oreille isolée de lapin perfusée selon la méthode de Pissemski (2). LL-93 à la dose de 5 à 10 mg augmente de 30 à 45 % le débit de perfusion de l'organe. Il semble donc que l'effet de LL-93 soit, partiellement du moins, d'origine périphérique. On pouvait toutefois se demander s'il était d'origine musculotrope ou cholinergique. L'effet cholinergique ne saurait exister, car l'effet hypotenseur de LL-93

n'est pas bloqué par l'atropine; d'autre part, LL-93 ne bloque pas l'effet de l'acétyl-β-méthylcholine chez le Rat *in vivo*, lorsqu'on utilise comme test, l'effet de cet agent cholinergique sur les glandes d'Hardérian (chromodacryorrhée) sur les glandes salivaires, sur le tractus gastro-intestinal, étudié par la méthode de Cahen et Tvede ([3]).

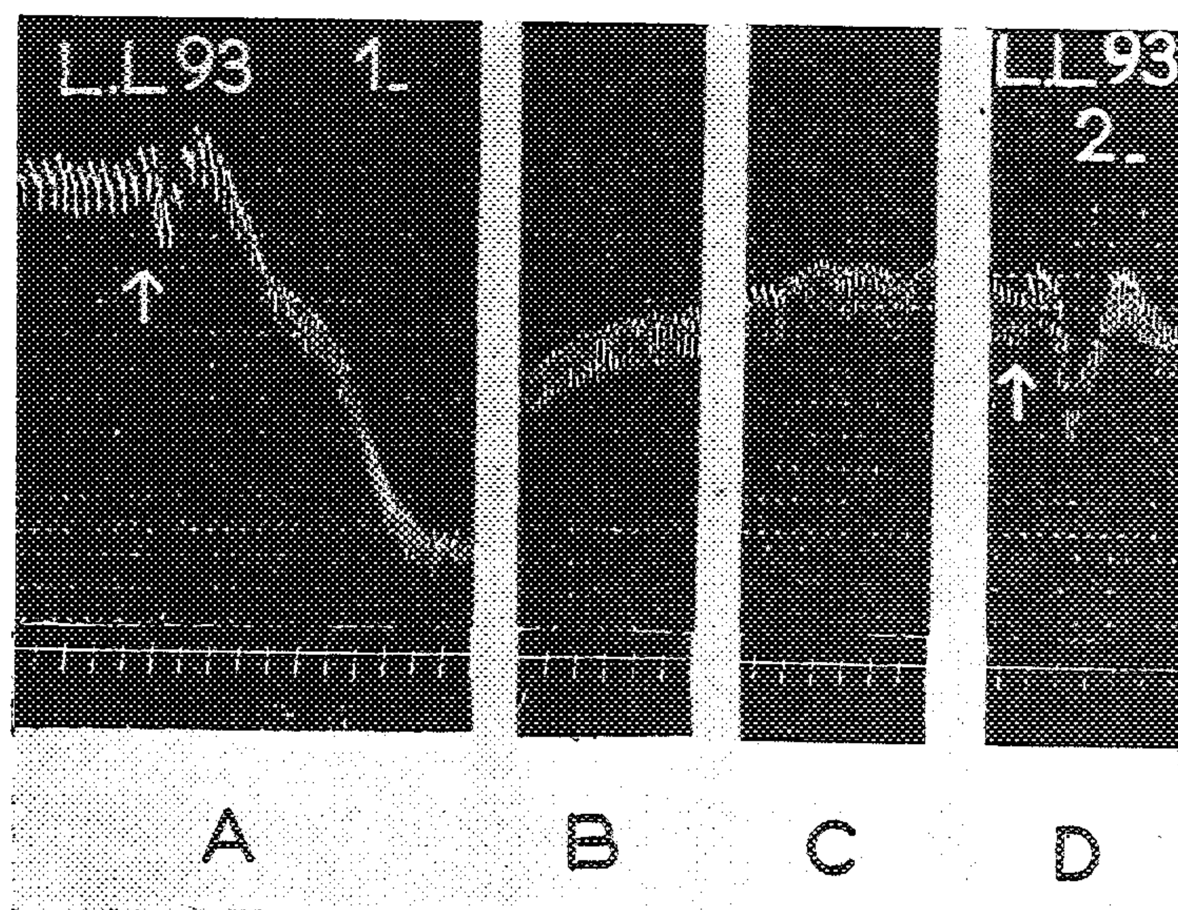


Fig. 1. — Pression carotidienne, chien n° 64 ♂, 6,3 kg, anesthésié au pentobarbital. A, LL-93-1, injection intraveineuse de 0,05 g/kg d'atomisat d'aubier de tilleul; B, effet sur la pression après 15 mn; C, après 30 mn; D, LL-93-2, comparaison avec l'effet d'une deuxième injection de la même dose. Intervalle de temps : 10 s.

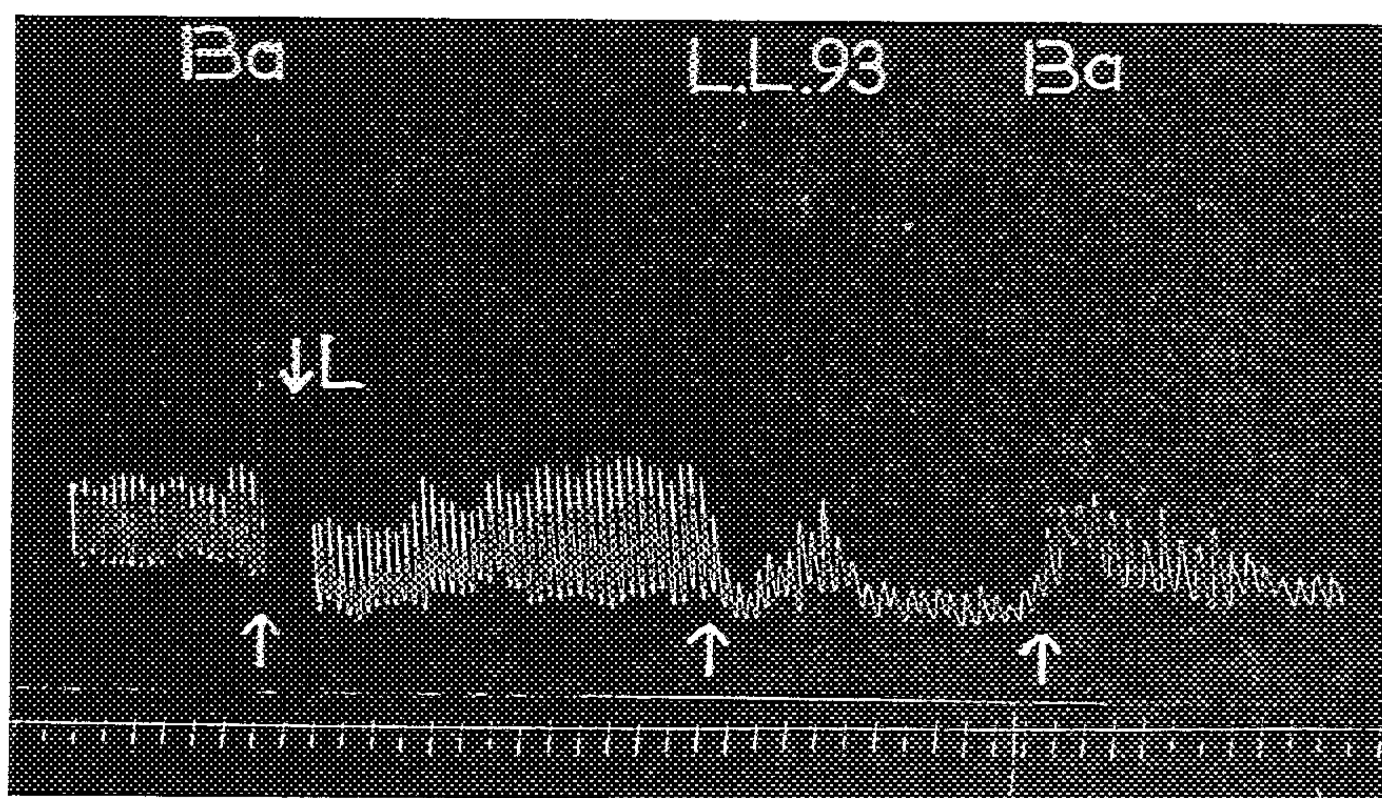


Fig. 2. — Contractions d'un fragment de duodénum de lapin, en survie dans 80 ml de Tyrode. Ba, chlorure de baryum 10^{-4}, suivi de lavage L, LL-93; atomisat d'aubier de tilleul 0,5 g suivi sans lavage, de Ba; chlorure de baryum 10^{-4}. Intervalle de temps : 10 s.

3. *Effet anti-spasmodique.* — L'effet de LL-93 a pu être précisé en étudiant son action sur le duodénum et le jejunum de lapin isolés, enregistrés par la technique de Magnus ([4]). La figure 2 montre que les mouvements longitudinaux du duodénum de lapin sont ralentis et le tonus est abaissé si l'on ajoute 0,5 g de LL-93 à 80 ml de liqueur de Tyrode dans lequel baigne l'intestin; le spasme musculaire produit par 10^{-4} de chlorure de baryum est inhibé; un tel effet s'observe dans huit expériences.

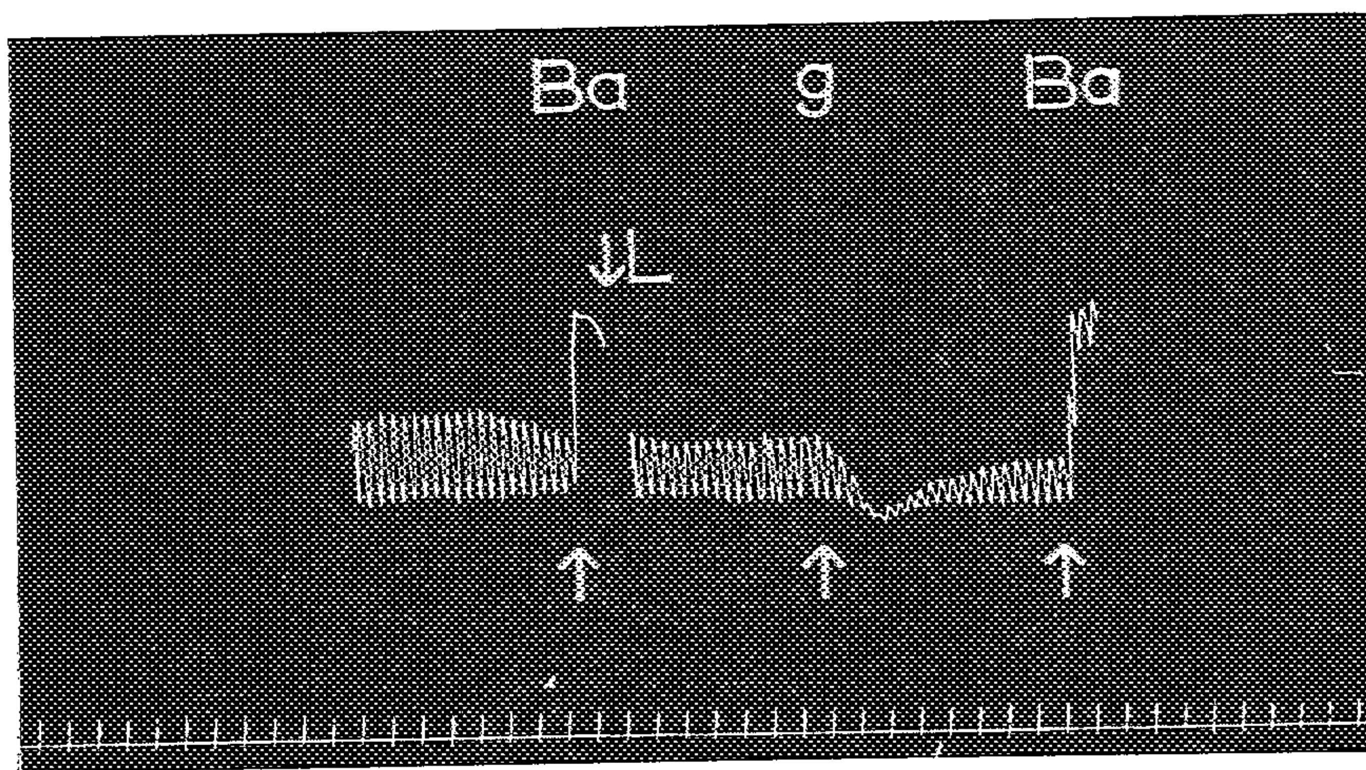


Fig. 3. — Contractions péristaltiques d'un fragment de duodénum de lapin. Ba, chlorure de baryum 10^{-4}, suivi de lavage L. *g*, mucilage à 24 % de gomme arabique, suivi, sans lavage, de Ba, chlorure de baryum 10^{-4}. Intervalle de temps : 10 s.

Par contre, on ne note aucune diminution de l'effet contracturant de 10^{-6} d'acétylcholine.

On pouvait se demander, toutefois, si ce ralentissement du péristaltisme et l'inhibition du spasme barytique n'étaient pas dus à la viscosité de la solution. Cette hypothèse a été infirmée par le fait qu'une solution de même viscosité (mucilage à 24 % de gomme arabique) ne diminue pas l'effet contracturant du chlorure de baryum sur la fibre lisse (*fig.* 3).

Il semble donc que l'effet de l'aubier de tilleul soit comparable à celui d'un antispasmodique musculotrope tel que la papavérine dont on a confirmé l'effet classique ([5]) dans d'autres expériences par la même méthode.

(*) Séance du 16 mai 1960.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 13.899 déposé le 10 novembre 1958, ouvert le 9 mai 1960 à la demande de l'auteur qui estime que le mot « atomisat » doit être remplacé par « nebulisat ».

([2]) H. Pissemski, *Pflugers. Archiv.*, 156, 1914, p. 426.

([3]) R. Cahen et K. Tvede, *J. Pharmacol. Exper. Therap.*, 105, 1952, p. 166.

([4]) R. Magnus, *Arch. Ges. Physiol.*, 102, 1904, p. 123.

([5]) M. Mulinos, G. Shylman et F. Pomerantz, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 66, 1939, p. 27.

(*Centre de Recherches Lafon, Maisons-Alfort, Seine.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Inhibition de l'effet vasodilatateur du nicotate de sodium par des analogues de structure.* Note (*) de M. Louis Chevillard et Mlle Marie-Claude Laury, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'activité vasodilatatrice périphérique de l'acide nicotinique peut être inhibée par perfusion lente et prolongée, de faible concentration en nicotate de sodium et par un certain nombre de substances ayant une structure chimique analogue.

L'étude des activités physiologique et pharmacodynamique de substances de structure chimique voisine a conduit à l'idée d'antagonisme par analogie structurale. Cette notion a abouti à la synthèse d'antivitamines, d'antihormones, d'inhibiteurs de croissance, d'antimitotiques, etc.

Dans cet ordre d'idées et en relation avec les phénomènes de tachyphylaxie, nous nous sommes proposé d'étudier l'inhibition de l'effet vasodilatateur. Nos recherches ont porté sur les dérivés de l'acide nicotinique ou acide β-pyridinecarboxylique.

L'injection de l'acide nicotinique, de ses esters ou de l'alcool correspondant (β-pyridylcarbinol) provoque chez l'animal une vasodilatation périphérique importante. Le phénomène est particulièrement intense chez le Cobaye, il peut être observé au pavillon de l'oreille et enregistré au moyen d'un suiveur de spot et de couples thermoélectriques.

L'administration répétée à courts intervalles de ces substances provoque, quelle que soit la voie d'administration (rectale, sous-cutanée, intramusculaire) un phénomène de tachyphylaxie ([1]). On voit progressivement au cours des injections successives la vasodilatation diminuer, puis disparaître. Diverses hypothèses ont été émises pour expliquer les phénomènes de tachyphylaxie ([2]). Dans le cas de l'acide nicotinique ou de ses dérivés, on peut penser soit au déclenchement de mécanismes compensateurs s'opposant à l'action propre du produit (libération d'une substance vasoconstrictrice), soit à une insensibilisation progressive des récepteurs responsables de la vasodilatation. Dans ce dernier cas, la tachyphylaxie pourrait être due, soit à la transformation du vasodilatateur en un dérivé non actif, soit à la formation ou à la libération de produits inhibiteurs de la vasodilatation. Ces produits pouvant être de structure chimique semblable ou différente de celle du dérivé nicotinique vasodilatateur.

Nous avons étudié l'action d'une vingtaine de dérivés, dont 17 possèdent dans leur molécule le noyau pyridinique, 4 d'entre eux sont des dérivés se trouvant normalement dans l'organisme (amide nicotinique, N_1-méthyl nicotinamide, trigonelline, pyridoxine ou vitamine B_6).

Ces substances sont administrées préalablement au Cobaye, en injection intramusculaire dans le propylène-glycol et à une dose correspondant à 75 mg en acide nicotinique. Aucun de ces produits ne possède par lui-même d'activité vasodilatatrice. Après un temps plus ou moins long

(30 mn à 2 h) on fait une injection intramusculaire de nicotate de sodium (8 mg/kg) qui provoque normalement une vasodilatation intense. Nous avons classé nos résultats en trois catégories selon l'action obtenue.

1. *Vasodilatation totalement inhibée.* — Les substances sont des analogues de structure vrais. La position 3 du noyau pyridinique est occupée par un radical : amide, chlorhydrate et chlorométhylate de l'amide, thioamide (isostère de l'amide nicotinique); cétone, nitrile, hydrazide correspondants de l'acide nicotinique, acide amino-6 nicotinique.

Nous avons pu aussi dans un certain nombre de cas inhiber la vasodilatation du nicotate de sodium par une injection préalable de β-alanine, acide aminé dont l'atome d'azote de la fonction amine se trouve séparé de la fonction acide par un même nombre d'atomes de carbone que dans l'acide nicotinique.

2. *Vasodilatation diminuée.* — *a.* Le noyau pyridinique possède un groupement —CO_2H en position 2 :

acide picolinique (acide pyridine-carboxylique-2);

acide quinoléique (acide pyridine-dicarboxylique-2.3);

acide isocinchoméronique (acide pyridine dicarboxylique-2.5).

b. Le noyau pyridinique est saturé (acide pipéridine carboxylique-3).

3. *Vasodilatation normale.* — α. Le noyau pyridinique possède un groupement —CO_2H en position 4 :

acide isonicotinique (acide pyridine carboxylique-4);

acide cinchoméronique (acide pyridine dicarboxylique-3.4).

β. La position 4 est occupée par un atome d'azote (acide pyrazine dicarboxylique-2.3).

γ. Le groupement en 3 n'est pas —CO_2H mais —SO_3H (acide pyridine sulfonique-3).

δ. Le groupement acide en position 3 est lié à l'azote méthylé en position 1 (trigonelline ou méthylbétaïne de l'acide nicotinique).

ε. Le noyau pyridinique possède en 3 et 4 un groupement hydroxyméthylé, en 5 un hydroxylé, en 6 un méthylé (pyridoxine ou vitamine B_6).

Inhibition. — La perfusion lente et prolongée (20 mn à 2 h) dans la jugulaire du Cobaye éveillé, de nicotate de sodium à un débit inférieur à son seuil d'action (1,2 mg/h), ne provoque pas de vasodilatation 9 fois sur 14. Dans ces mêmes conditions 5 fois sur 9 une injection (intramusculaire) ultérieure et rapide de 4 à 8 mg/kg du même produit qui normalement se montre fortement vasodilatateur ne provoque pas de réaction vasomotrice périphérique.

Il nous apparaît vraisemblable que l'organisme soit capable de transformer l'acide nicotinique en un produit inactif comme, par exemple, la trigonelline (*voir* 3, δ), ou en acide nicotinurique (acide glycylnicotinique) dont nous nous proposons d'étudier l'action vis-à-vis de l'acide nicotinique, ou bien encore en une substance qui se montre inhibitrice comme l'amide ou le N_1-méthylnicotinamide (*voir* 1).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) H. Giono, *Thèse de Doctorat en Pharmacie*, 1950; *Thèse de Doctorat ès sciences*, 1956; L. Chevillard et H. Giono, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 238 et *Actualités pharmacologiques*, 12e série, Masson, Paris, 1959, p. 144; H. Giono et L. Chevillard, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1918.

(2) D. Bovet et F. Bovet-Nitti, *Structure et activité pharmacodynamique des Médicaments du système végétatif*, Karger, Bâle, 1948, p. 44; R. F. Furgott, *Pharmacol. Rev.*, 7, 1955, p. 249; C. W. Winder, M. M. Anderson et H. C. Parke, *J. Pharmacol. exp. Therap.*, 93, 1948, p. 63; A. Horita, T. C. West et J. M. Dille, *J. Pharmacol. exp. Therap.*, 108, 1953, p. 225; G. Valette et C. Masse, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 260.

(Laboratoire de Pharmacodynamie biochimique,
École pratique des Hautes Études, Collège de France, Paris.)

VIROLOGIE. — *Évolution de la septicémie virale au cours de la fièvre aphteuse du Cobaye.* Note (*) de Mme **Léone Dhennin**, MM. **Maurice Thely**, **Louis Dhennin** et **Jean Choay**, transmise par M. Gaston Ramon.

Au cours de l'évolution de la fièvre aphteuse expérimentale du Cobaye, le virus apparaît dans le sang au cours des 45 s qui suivent l'inoculation virulente; le virus présent dans le sang à ce moment est capable de provoquer des lésions de généralisation chez des animaux privés du point d'inoculation par amputation.

Pendant la première période de l'infection aphteuse chez le Bovin, le sang est virulent [Hecker ([1])] principalement aux périodes d'ascension de la courbe thermique [Cosco et Aguzzi ([2])].

Chez le Cobaye, des recherches effectuées par la Commission Royale Anglaise ([3]), par Vallée, Carré, Rinjard ([4]) au Laboratoire National de Recherches vétérinaires et par Waldmann ([5]) en Allemagne ont montré que le virus se retrouve dans le sang dans la majorité des cas dès la 14e heure et parfois même dès la 8e heure.

Ayant constaté au cours d'une étude précédente ([6]) que le virus aphteux est présent dans le sang du Cobaye dès la 2e minute après l'inoculation virulente jusqu'au-delà de la 72e heure, nous avons voulu préciser le moment d'apparition et de disparition du virus ainsi que l'évolution de son titre comparativement à celui des lésions aphteuses.

Le virus employé est la souche « O » Vallée d'origine bovine, adaptée au Cobaye par passages successifs; son titre est de 10^{-9} (à raison de 0,25 ml par cobaye). Un lot de 30 cobayes a été inoculé par la voie intradermique dans le coussinet plantaire gauche avec 0,25 ml de virus dilué au 1/100e, c'est-à-dire 10^7 fois la dose infectante. Une telle inoculation provoque régulièrement l'apparition d'aphtes primaires en moins de 24 h et des lésions de généralisation en moins de 48 h.

Des ponctions cardiaques de sang ont été effectuées à partir de l'inoculation virulente aux différents temps indiqués sur le tableau. Pour chaque titrage le sang de cinq cobayes mélangé, puis défibriné par agitation avec des billes de verre et filtré sur gaze est amené avec de l'eau bidistillée à différentes dilutions. Chacune de ces dilutions est inoculée à raison de 0,25 ml dans le coussinet plantaire de trois cobayes par la voie intradermique. Le titre est, après lecture des résultats, calculé par la méthode des totaux cumulatifs de Reed et Muench ([7]). Des titrages ont été également effectués sur les lésions aphteuses des cobayes.

Les résultats obtenus dans les conditions expérimentales ci-dessus, sont résumés dans le tableau (I).

L'examen de ce tableau montre que le virus apparaît dans le sang circulant dès les premières secondes qui suivent l'inoculation du virus. Vers la 30e minute son titre commence à augmenter, reste stable jusqu'au-

delà de la 12e heure, s'élève rapidement pour atteindre un maximum situé entre la 24e et la 48e heure puis diminue; le sang perd sa virulence entre la 72e et la 96e heure. On constate également qu'au moment où le sang n'est plus virulent les aphtes tant primaires que secondaires ont encore une virulence notable. L'étude de cette absence de parallélisme de la virulence entre le sang et les aphtes fait l'objet de travaux en cours.

TABLEAU I.

Temps du prélèvement après l'inoculation virulente.	Titre de la virulence. Sang.	Aphtes primaires.	Aphtes secondaires.
45 s (*)	1	–	–
2 mn	1	–	–
5 »	1	–	–
15 »	1/10	–	–
30 »	1/50	–	–
1 h	1/60	–	–
2 »	1/80	–	–
3 »	1/80	–	–
4 »	1/25	–	–
5 »	1/80	–	–
6 »	1/80	–	–
12 »	1/80	–	–
18 »	1/500	$10^{-8,9}$	–
24 »	1/800	–	–
48 »	1/500	$10^{-6,5}$	$10^{-6,5}$
72 »	1/80	10^{-5}	$10^{-4,7}$
96 »	0	$10^{-2,5}$	10^{-4}
120 »	0	10^{-2}	$10^{-2,5}$
144 »	0	0	10^{-2}
168 »	0	0	0

(*) Le sang prélevé à 45 s ne provoque que l'apparition d'un aphte primaire tardif, on retrouve ici l'effet de doses infectantes minimales. Le sang prélevé aux temps suivants entraîne une maladie généralisée.

Pour compléter notre étude nous avons recherché si la faible quantité de virus qui passe dans le sang circulant dès l'inoculation intradermique était capable de provoquer une maladie généralisée. Pour cela nous avons supprimé le lieu de développement initial du virus c'est-à-dire le coussinet plantaire inoculé : neuf cobayes ont reçu la même suspension de virus dans le coussinet plantaire gauche; quatre d'entre eux ont servi de témoins. Chez les cinq autres nous avons amputé sous anesthésie la patte inoculée au niveau de l'articulation tibio-métatarsienne, 2 à la 45e seconde, 1 à la 2e minute, 1 à la 5e minute et 1 à la 10e minute après l'injection virulente. Ces cobayes ont montré comme les témoins des lésions de généralisation.

Cette expérience confirme que le virus passe dans le sang dès la 45e seconde, elle prouve qu'à ce moment il s'y trouve en quantité suffisante pour entraîner une maladie généralisée.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) HECKER, *Congrès Inter. de Med. Vet.*, Baden-Baden, 1899, p. 356-365.

(2) G. COSCO et A. AGUZZI, *Rev. Gen. Med. Vet.*, 27, 1918, p. 235-240.

(3) *First Progress Report of the Foot-and-Mouth Disease*, Research Committee, Londres, 1925.

(4) H. VALLÉE, H. CARRÉ et P. RINJARD, *C. R. Soc. Biol.*, 98, 1928, p. 1187-1188.

(5) O. WALDMANN, *Bull. Off. Int. Epiz.*, 1, 1928, p. 518-533.

(6) J. CHOAY, L. DHENNIN, M. THELY et L. DHENNIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2296.

(7) L. T. REED et H. MUENCH, *Amer. J. Hyg.*, 27, 1938, p. 493.

CARCINOLOGIE. — *Influence de la cortisone sur le délai de cancérisation du foie chez le Rat normal ou surrénaloprive.* Note (*) de Mme **Édith Chany** et M. **Jacques Boy**, présentée par M. Robert Courrier.

On a étudié les effets de la cortisone sur la vitesse de cancérisation du foie chez le Rat ingérant un régime carcinogène. La cancérisation est toujours fortement accélérée par l'hormone quel que soit le sexe de l'animal; en sa présence l'effet bénéfique de la surrénalectomie est annulé. L'évolution et les caractères morphologiques des néoplasmes, toujours contrôlés sont décrits par ailleurs.

La cortisone a fait l'objet de nombreuses publications dans le domaine de la cancérologie. L'accord est fait en ce qui concerne l'action bénéfique de cette hormone sur les tumeurs lymphoïdes, mais en ce qui concerne les épithéliomas, les opinions sont contradictoires. Ceci tient, pensons-nous, aux effets parfois opposés de la cortisone sur le processus de cancérisation d'une part, sur l'évolution de la tumeur, de l'autre. Cette opposition ressort nettement des recherches que nous avons poursuivies sur l'hépatome expérimental du Rat. Elles sont exposées dans cette Note en ce qui concerne le délai d'apparition de la tumeur, dans une Note suivante on décrira les caractères morphologiques spécifiques des hépatomes obtenus chez le Rat ingérant de la cortisone.

Deux publications seulement concernent l'effet de cette hormone sur le cancer du foie chez le Rat. Le travail de Robertson et coll. (1) comporte un très petit nombre d'animaux et ses résultats sont peu nets. Dans son Mémoire, Hoch Ligeti (2) conclut à une accélération (non chiffrable) de l'apparition de l'hépatome chez les animaux ayant reçu des injections de cortisone. On peut regretter qu'aucun examen histologique ne soit mentionné et que les documents macroscopiques soient peu convaincants : aucune tumeur n'est visible sur les clichés.

Bien que l'ensemble de nos recherches ne soit pas achevé, nous résumerons ici les premiers résultats qui nous semblent démonstratifs. Les expériences concernent le rat Wistar; les animaux âgés de 4 mois appartiennent à deux souches différant entre elles par l'aptitude des surrénaloprives à développer des glandes accessoires. Le régime adopté est, dans ces expériences, celui de Miller (3) qui contient 12 % de caséine, 1 % de *p*-diméthylaminoazobenzène (DAB) et provoque une cancérisation relativement rapide du foie. La cortisone est introduite dans le régime à raison de 125 mg/kg, ce qui, pour l'homme représenterait une dose quotidienne de 60 mg environ (10 g de régime par rat correspondant à environ 500 g pour l'homme de 60 kg). Les rats de certains lots sont surrénalectomisés juste avant d'être mis au régime. Les rats opérés reçoivent comme boisson une solution de ClNa à 9 ‰.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous. Dans tous les

cas, l'examen anatomopathologique a confirmé qu'il s'agit bien de tumeurs malignes.

	Normaux.				Surrénalectomisés.			
	0 Cortisone (32 rats).		+ Cortisone (23 rats).		0 Cortisone.		+ Cortisone (24 rats).	
	(1).	(2).	(1).	(2).	(1).	(2).	(1).	(2).
Souche Commentry ♀	5e mois	0/2	4e mois	0/8	-	-	4e mois	0/1
	6e »	0/7	5e »	5/6 +	-	-	5e »	4/4 +
	8e »	0/9	7e »	9/9 + +	-	-	6e »	13/3 + +
	11e »	6/12	-	-	-	-	7e »	6/6 + + +
Souche Wag ♀	5e au 6e mois	20/21	-	-	8e au 9e mois	3/3	6e »	3/3
Souche Wag ♂	9e »	7/9	-	-	8e au 9e mois	3/3	6e »	3/3

(1) Temps écoulé jusqu'au moment du sacrifice.
(2) Nombre d'hépatomes sur nombre de rats sacrifiés.
(+) Le nombre de + indique l'état d'évolution des tumeurs.

Discussion des résultats. — Une remarque préliminaire doit être faite avec nos races de rats : les délais d'apparition de l'hépatome sont nettement plus longs que ceux observés par Miller avec ce même régime.

Nous commenterons séparément les faits concernant les deux souches de rats :

1° *Rats Wistar* (*souche Commentry-Théraplix*). — Ayant mis antérieurement en évidence le retard très grand apporté par la surrénalectomie à l'apparition de l'hépatome chez les femelles de cette souche [4], nous avons ici utilisé uniquement des femelles réparties en trois lots, le premier constitué par les témoins non opérés et sans cortisone, les deux autres par des femelles surrénaloprives ou pas, recevant toutes de la cortisone. On constate que chez les témoins les hépatomes apparaissent au 11e mois et seulement chez 50 % des animaux. Lorsque les rattes ingèrent quotidiennement la cortisone, les nodules tumoraux sont nettement formés dès le 5e mois, qu'il s'agisse d'animaux, ayant ou pas, subi l'ablation des surrénales. Donc l'effet bénéfique de la surrénalectomie disparaît totalement du fait de l'action accélératrice de la cortisone. D'autre part, en sacrifiant les animaux des deux lots soumis à la cortisone, après 5, 6 ou 7 mois, on constate que le nombre et la taille des nodules cancéreux augmente avec le temps, le diamètre des nodules ne dépassant jamais une taille limite.

La cortisone favorise les infections, l'animal étant dans un état de moindre résistance, nous avons ainsi été amenés à sacrifier un lot de 11 femelles non opérées, après 3 mois et 15 jours seulement d'ingestion du régime. L'examen histologique des foies a révélé, dès ce stade, dans 3 cas sur 11, de petits noyaux cancéreux non visibles à l'autopsie, alors que chez les témoins sans cortisone, même au 9e mois, aucune anomalie du parenchyme n'a pu être mise en évidence.

2° *Rats Wistar (souche Wag-Gif)*. — Cette souche après surrénalectomie développe rarement des glandes accessoires, nous avons dû pour obtenir six mâles et six femelles opérer respectivement 84 et 174 animaux : la mort se produit au cours du 1er mois qui suit l'opération, la cortisone est sans action à cet égard. Pour chaque sexe, nous avions trois lots d'animaux : surrénalectomisés, recevant ou pas la cortisone et lot témoin d'animaux non opérés ne recevant pas cette hormone. On constate une cancérisation nettement plus rapide pour le foie de la Ratte que pour celui du Rat, 6 au lieu de 9 mois. D'autre part, la femelle Wag présente des hépatomes bien plus tôt que la femelle Commentry : dès le 6e au lieu du 11e mois. La surrénalectomie est sans effet sur le délai d'apparition du cancer du foie chez le mâle, l'allonge de 50 % chez la femelle, il s'ensuit que pour les animaux des deux sexes surrénalectomisés, le délai est le même. La cortisone accélère la cancérisation de façon analogue chez tous les animaux, quel que soit leur sexe; les nodules tumoraux sont très visibles dès le 6e mois.

La complexité des interactions entre hormones sexuelles et corticostéroïdes ressort de l'important Mémoire publié en 1953 par Robert Courrier, elle permet de comprendre les difficultés d'interprétation de l'ensemble des résultats que nous avons acquis ces dernières années, sur l'influence exercée par le régime, la souche, le sexe, l'ablation de certaines glandes endocrines, sur la cancérisation du foie chez le Rat.

Conclusion. — Chez le Rat Wistar soumis à un régime carcinogène, pauvre en protéines (12 %) et contenant du DAB, l'ingestion quotidienne de cortisone accélère toujours la transformation de la cellule hépatique normale en cellule cancéreuse, qu'il s'agisse de rats mâles ou femelles, d'animaux surrénaloprives ou pas (5).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) C. H. Robertson, M. A. O'Neal, A. C. Griffin et H. L. Richardson, *Cancer Research*, 13, 1953, p. 776-779.

(2) C. Hoch Ligeti, *Cancer Research*, 15, 1955, p. 1633-1636.

(3) E. C. Miller, J. A. Miller, B. E. Kline et H. E. Rusch, *J. Exper. Med.*, 88, 1948, p. 89-98.

(4) E. Chany, C. Aujard et J. Boy, *C. R. S.*, B, 152, 1958, p. 275-277.

(5) Ce travail a bénéficié de l'aide d'une subvention de la Caisse des Dépôts et Consignations.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S., 16 bis, avenue Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National français de Géodésie et Géophysique, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union Géodésique et Géophysique Internationale**, qui se tiendra à Helsinki, du 25 juillet au 6 août 1960, est ainsi composée :

Section des Triangulations : MM. **Georges Poivilliers** et **Pierre Tardi**, Membres de l'Académie; MM. **Loïc Cahierre**, **Georges Laclavère**, **Jean Levallois**, **Armand Rumeau**, **Nicolas Stoyko**, **Jean Vignal**;

Section de Gravimétrie : M. **André Danjon**, Membre de l'Académie; Mlle **Suzanne Coron**, MM. **Bernard Decaux**, **Jean Goguel**, **Jean Lagrula**;

Section de Séismologie : MM. **Gaston Grenet**, **J.-Maurice Guérin**, Mme **Yvonne Labrouste**, MM. **Léon Migaux**, **Jean Rothé**;

Section de Météorologie et Physique de l'atmosphère : MM. **Henri Dessens**, **Jean Gallavardin**, **Paul Queney**, **Étienne Vassy**;

Section de Géomagnétisme et Aéronomie : M. **Alexandre Dauvillier**, Correspondant de l'Académie ; MM. **Daniel Barbier**, **Jean Coulomb**, **Robert Genty**, **Émile Thellier**, Mme **Arlette Vassy**;

Section d'Océanographie physique : MM. **André Gougenheim**, **Henri Lacombe**, **Yves Le Grand**, **Vsévolod Romanescu**;

Section de Volcanologie : MM. **Bernard Geze**, **Louis Glangeaud**;

Section d'Hydrologie scientifique : MM. **Gaston Remenieras**, **Henri Schoeller**, **Louis Serra**, **Auguste Vibert**.

L'ensemble de la délégation sera placée sous la présidence de M. **Pierre Tardi**, Membre de l'Académie.

Sur la proposition d'une Commission composée de MM. **Albert Caquot**, **René Souèges**, **Roger Heim**, **Henri Humbert**, **Philibert Guinier**, **Clément Bressou**, l'Académie émet le vœu suivant concernant la protection de la Forêt de Fontainebleau :

« L'Académie des Sciences,

« Vu les vœux qu'elle a émis précédemment les

« 14 février 1955,
« 19 mars 1956,
« 25 février 1957,
« 4 décembre 1957,

à propos du tracé de l'autoroute du Sud à travers la forêt de Fontainebleau,

« prenant acte des efforts déjà manifestés par les pouvoirs publics en faveur d'une amélioration de mesures dont la stricte application compromettrait gravement l'intégrité d'un massif considéré comme l'un des sanctuaires naturels les plus riches du monde,

« persuadée cependant que la construction préconisée de tunnels ou de ponts à travers l'autoroute ne saurait conduire à faciliter le passage volontaire du gibier, mais plutôt à favoriser le braconnage dont ce dernier peut être l'objet, et que d'ailleurs ce souci ne s'applique qu'à l'un des problèmes mineurs soulevés par la construction projetée,

« que l'argument d'ordre touristique tiré de la traversée par les automobilistes du massif des Trois Pignons, étant donné que toute jonction touristique doit être distincte de la voie à circulation rapide, ne saurait suffire à négliger, si cette amputation était réalisée, les méfaits définitifs qu'éprouveraient les équilibres et les microclimats au sein desquels faune et flore ont trouvé refuge,

« que d'ailleurs la construction d'ouvrages d'art importants dans la zone de Milly-Le Vaudoué-Achères-Arbonne conduirait à saccager un site grandiose,

« Émet une fois encore, en toute conscience et avec une particulière insistance, le vœu

« que le projet établi par les services publics tienne compte de la proposition formulée et précisée par les naturalistes et les groupements scientifiques français et internationaux afin que le tracé contourne à l'ouest le massif de Fontainebleau, respectant ainsi l'intégrité de cet ensemble, soit en suivant la route 448, ou toute autre ligne dont La Chapelle-la-Reine pourrait marquer une étape,

« que ce projet ne soit influencé par aucune considération d'intérêt particulier,

« souhaite enfin qu'à la faveur du projet de loi déposé actuellement au Parlement sur les Parcs Nationaux, l'ensemble du massif de Fontainebleau, antique forêt de Bière, soit proclamé Parc National intangible, dont la persistance sauvegarderait en outre le maintien des conditions climatiques auxquelles l'Ile-de-France est soumise et dont la capitale et ses habitants, devant l'aggravation des pollutions qui les menacent, mesurent plus que jamais l'importance. »

Ce vœu sera communiqué aux autres Académies en vue d'une transmission commune à M. le Président de la République.

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 8 JUIN 1960.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée :

de l'**INTERNATIONAL ROCKET-WEEK 1960**, organisé du 16 au 22 septembre, dans le cadre du Committee on Space Research (COSPAR),

d'un **SYMPOSIUM ON DIFFERENTIAL EQUATIONS AND NON LINEAR MECHANICS** qui aura lieu à la « Air Force Academy » de Colorado Springs, du 31 juillet au 4 août 1961.

M. **EMMANUEL FAURÉ-FRÉMIET** dépose sur le Bureau de l'Académie des Notices sur la vie et l'œuvre de deux de ses prédécesseurs, **VICTOR COSTE** (1807-1873) et **MAURICE CAULLERY** (1868-1958). Ces Notices seront imprimées dans le Recueil des *Notices et Discours*.

En présentant à l'Académie les deux volumes composant les premiers fascicules du tome V du *Traité de zoologie*, publié sous sa direction, qui viennent de sortir des presses, M. **PIERRE-PAUL GRASSÉ** s'exprime en ces termes :

Ces deux volumes sont consacrés aux Annélides et aux groupes voisins dont, pour certains, la position systématique demeure incertaine, aux Bryozoaires, aux Brachiopodes et à quatre classes de Mollusques : les Aplacophores, les Polyplacophores, les Monoplacophores et les Bivalves. La sous-classe des Monoplacophores découverte il y a quelques années seulement par une expédition océanographique danoise, est présentée par ses inventeurs, les Professeurs H. Lemche et K. G. Wingstrand, de Copenhague. Ce groupe archaïque, qui a connu son apogée aux temps paléozoïques, n'est plus représenté que par deux espèces d'eau profonde.

Au deuxième fascicule a été adjoint un long chapitre consacré au nouvel embranchement des Pogonophores. Le premier de ces organismes fut décrit

par notre regretté Confrère, Maurice Caullery; on en connaît aujourd'hui de nombreux genres qui habitent probablement toutes les mers, mais qui ont été trouvés en particulière abondance dans les grands fonds de l'Océan Pacifique. Le spécialiste de ce groupe, le Professeur A. V. Ivanov, de Leningrad, en a donné une vue synthétique du plus haut intérêt.

Les autres collaborateurs de ces volumes sont MM. Marcel Avel, Paul de Beauchamp, Paul Brien, Émile Buge, Constantin Davydoff, Mlle Colette Dechaseaux, MM. Maurice Durchon, Pierre Fauvel, Édouard Fischer, André Franc, Pierre-Paul Grassé, Hervé Harant, Pierre Manigault, Adolphe Portmann, Jean Roger, Mlle Andrée Tétry.

M. **Robert Courrier** présente à l'Académie les Ouvrages suivants, qui font partie de la « Bibliothèque de thérapeutique médicale », dirigée par M. Raymond Turpin :

— *Traitement d'urgence des intoxications*, par René Fabre, René Truhaut et Marie-Thérèse Régnier.

— *Traitement des lithiases rénales*, par Maurice Lœper et Jean Cottet.

— *Traitement de l'angine de poitrine d'origine coronarienne et de l'infarctus du myocarde*, par Marcel Mouquin avec la collaboration de Claude Macrez et Pierre-Y. Hatt.

— *Traitement de l'athérosclérose*, par Jacques Lœper.

— *Les anticoagulants en thérapeutique*, par Jean-Pierre Soulier et Mme M.-J. Larrieu.

— *Traitement des néphrites aiguës*, par Maurice Dérot, Marcel Miocque et Gilbert Lagrue.

— *Prophylaxie et traitement des complications veineuses post-opératoires*, par Jacques Boudreaux.

— *Traitement des diarrhées du nourrisson*, par Jean Levesque.

— *Rhumatisme chronique. Méthodes thérapeutiques*, par Florent Coste et Michel Bourel.

— *Traitement de l'apoplexie cérébrale*, par Jacques Haguenau et Jean Pecker.

— *Bases pharmacodynamiques de la thérapeutique du système nerveux autonome*, par René Hazard.

— *Traitement du diabète sucré*, par Raoul Boulin.

— *Les constipations et leur traitement*, par André Lambling et Jacques Soullard.

— *Traitement de la maladie de Hodgkin*, par Georges Marchal, Lucien Mallet et Gérard Duhamel.

— *Traitement des affections thyroïdiennes*, par Marcel Perrault et Boris Klotz.

— *Thérapeutique antibiotique*, par Raymond Turpin et Henri Velu.

— *L'enfant inadapté. Rôle médico-social du médecin*, par Léon Michaux et Didier-Jacques Duché.

— *Les régimes du nourrisson bien portant ou malade*, par Pierre Delthil.

— *Traitement des suppurations broncho-pulmonaires*, par Henri Warembourg, en collaboration avec M. Pauchant.

— *L'enfant physiquement handicapé. Rôle médico-social du médecin*, par Clément Launay et Didier-Jacques Duché.

— *Diététique thérapeutique*, par Jean Trémolières, A. Mossé et L. Delbès, en collaboration avec J. Claudian, C. Flament, J. Paschoud, Georges Péquignot et F. Vinit.

— *Prophylaxie et thérapeutique de la lèpre*, par Roland Chaussinand, avec la collaboration de Michel Viette.

— *Traitement des Mycoses*, par Jean Gaté et Jean Coudert.

— *Sénescence et sénilité*, par François Bourlière. Préface de M. Léon Binet.

— *Le nouveau-né. Thérapeutique médicale. Prévention et soins*, par Marcel Lelong, François Lepage et Alfred Rossier, avec la collaboration de François Alison, Daniel Alagille et Georges David.

— *Oto-rhino-laryngologie. Directives thérapeutiques médico-chirurgicales*, par Maurice Aubry et Gilbert Sénéchal.

— *Traitement des suppurations urétro-génitales et de leurs complications chez l'homme et chez la femme*, par Pierre Durel et André Siboulet.

— *Ophtalmologie. Directives thérapeutiques médico-chirurgicales*, par Guy Offret et Gabriel Lombard.

— *Pratique médicamenteuse. Prescriptions. Dénominations. Présentation. Posologie*, par René Hazard, Jacques-R. Boissier et Paul Lechat.

— *Le nouveau-né. Directives thérapeutiques médico-chirurgicales*, par Marcel Fèvre.

— *Traitement des anémies*, par Jacques Mallarmé.

— *Thérapeutique stomatologique. Directives médico-chirurgicales*, par Michel Dechaume et Maurice Grellet, avec la collaboration de Jean Cauhépé.

— *Traitement des cancers. Epithéliomas. Leucémies. Sarcomes. Direc-*

tives médico-chirurgicales. Travail de l'Institut Gustave-Roussy, de la Chaire de cancérologie médicale et sociale et de la Chaire de clinique chirurgicale cancérologique.

— *La méningite tuberculeuse et son traitement*, par JEAN FOUQUET.

— *Traitement des maladies de la rate*, par JEAN OLMER, MAURICE MONGIN, PAUL CASANOVA, RAYMOND MURATORE et YVES CARCASSONNE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° MICHEL FAVRE-DUCHARTRE. *Contribution à l'étude des spermatozoïdes de* Taxus baccata.

2° JEAN LUGEON. Divers tirages à part de ses travaux.

3° WILLEM J. LUYTEN. *White dwarf's and stellar evolution*. — *Bruce proper motion survey. Final Report.*

4° *A search for faint blue stars* : XVIII. *The far southern hemisphere.* XIX. *The region of the Horsehead Nebula*, by WILLEM J. LUYTEN and JEAN H. ANDERSON. XX. *The Rho Ophiuchi region*, by WILLEM J. LUYTEN.

5° ALFREDO CORTI. *Faits, dates et noms à ne jamais oublier.*

6° Tokyo Shibaura electric Co. *Toshiba Review*. International edition. N° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

OCÉANOGRAPHIE. — *Écoulements profonds de sables et de galets dans la grande vallée sous-marine de Nice.* Note (*) de MM. **Jacques Bourcart, Maurice Gennesseaux** et **Éloi Klimek.**

L'équipe de la Station océanographique de Villefranche-sur-Mer [1] a signalé en 1958 la découverte, pour la première fois en Méditerranée, de sables fluviatiles entre 1 910 et 2 524 m au large de Nice, au-delà de la Pente continentale. Ces sables avaient été carottés ou dragués dans la partie la plus profonde de la grande vallée sous-marine de Nice, au moment où celle-ci s'élargit après la réunion des deux canyons sous-marins du Var et du Paillon (*fig.* 1).

Des galets avaient été dragués, soit dans le canyon du Var (C. 91), soit dans celui du Paillon (D. 108 à 269 m; D. 110 à 400 m et D. 109 à 640 m), ces derniers galets ont de 2 à 5 cm de grand axe.

Le carottage C. 90 (1 635 m) avait donné à la réunion des deux vallées sous-marines un galet de 6 cm de grand axe.

Les carottages C. 89 (1 910 m), C. 82 (2 014 m), le dragage 83 à la même position et le carottage C. 87 (2 514 m), très au large, avaient fourni, sous 10 cm de vase, des sables plus ou moins mêlés de gravier. Ceux-ci étaient absolument analogues, des points de vue morphoscopique, granulométrique et minéralogique, à ceux qui se déposent en étiage dans la vallée subaérienne du Var. Ils sont mêlés à la partie supérieure à des fragments de bois très alourdi. Celui-ci a été étudié par le Professeur E. Tongiorgi de Pise qui y a dosé la proportion de radiocarbone et l'estime très récent. Il était difficile d'attribuer ces sables et graviers à autre chose qu'à des écoulements de turbidité.

Toutes les carottes qui avaient été prélevées sur les interfluves ou sur les collines sous-marines n'avaient, en effet, récolté que de la vase bleue méditerranéenne; mais la carotte C. 86 (2 690 m) dans la plaine abyssale, montrait encore des fines passées sableuses au milieu de cette vase.

Nous avons repris ces carottages en 1960 dans la vallée sous-marine de Nice, mais avec un nouveau carottier possédant une enveloppe intérieure en matière plastique; celle-ci coulisse librement dans le tube d'acier et peut être découpée longitudinalement à la scie, ce qui permet ensuite de mieux observer et surtout de photographier la carotte (*fig.* 2). Les sables profonds ont été ainsi suivis jusqu'à 2 410 m.

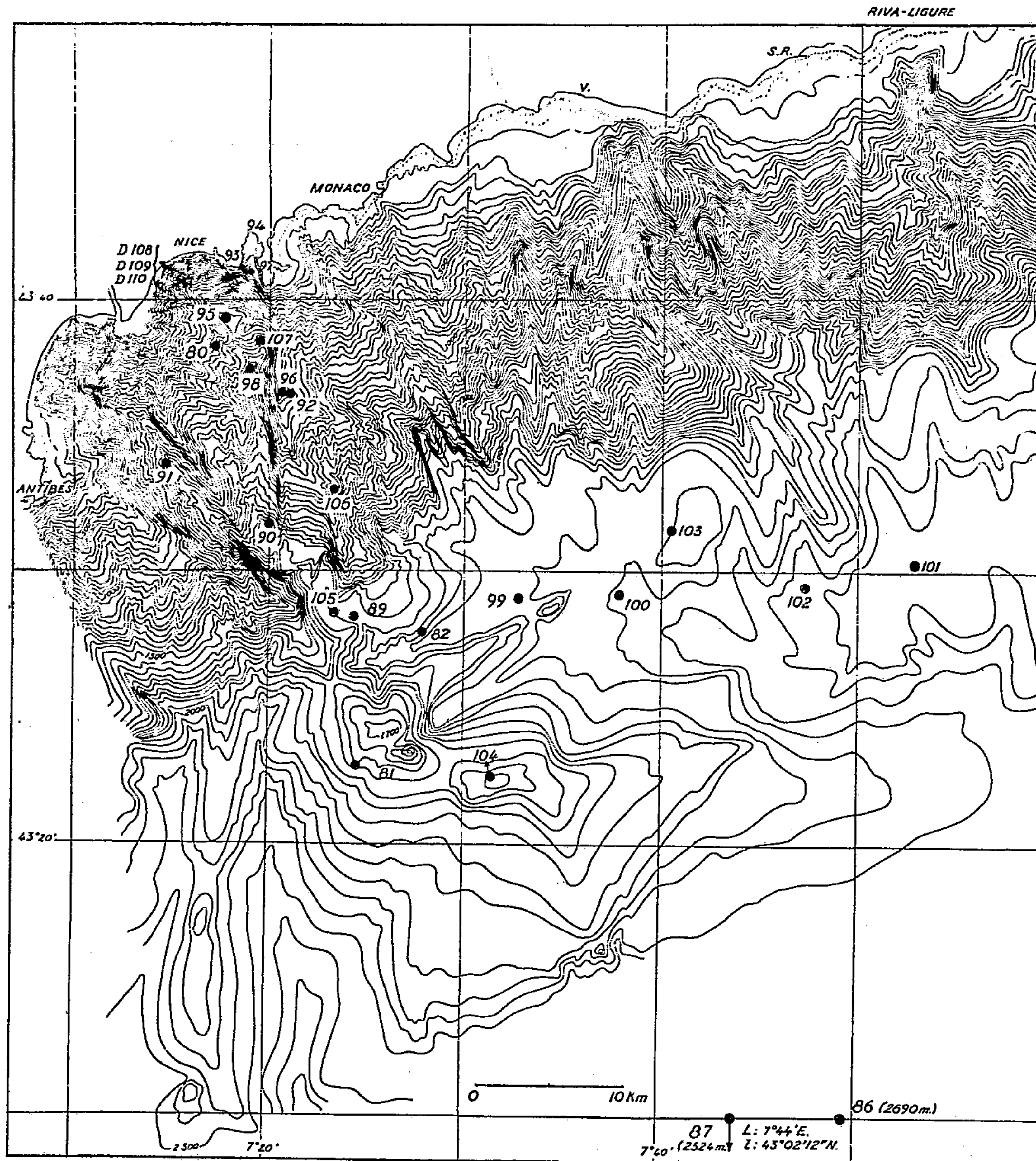


Fig. 1. — Emplacement des carottages et dragages dans la vallée sous-marine de Nice.

EXPLICATION DE LA FIGURE 2.

a. C. 101 (2 410 m), longueur, 90 cm.
 de 90 à 66 cm : galets dans sable grossier;
 de 66 à 47 cm : sables de plus en plus fins (granoclassés);
 de 47 à 39 cm : vase (en clair);
 de 39 à 6 cm : sables de plus en plus fins et vase (avec entre 37 et 30 cm : galets de vase).

b. C. 99 (2 145 m), longueur, 200 cm.
 de 200 à 198 cm : sables grossiers;
 de 198 à 166 cm : vase érodée à la partie supérieure;
 de 166 à 15 cm : sables grossiers devenant de plus en plus fins;
 de 15 à 0 cm : vase.

c. C. 103 (2 210 m) : prise sur un relief isolé dans la plaine abyssale.
 200 cm de vase avec de nombreuses passées de sables granoclassés (100 cm seulement ont été représentés de 170 à 68 cm).

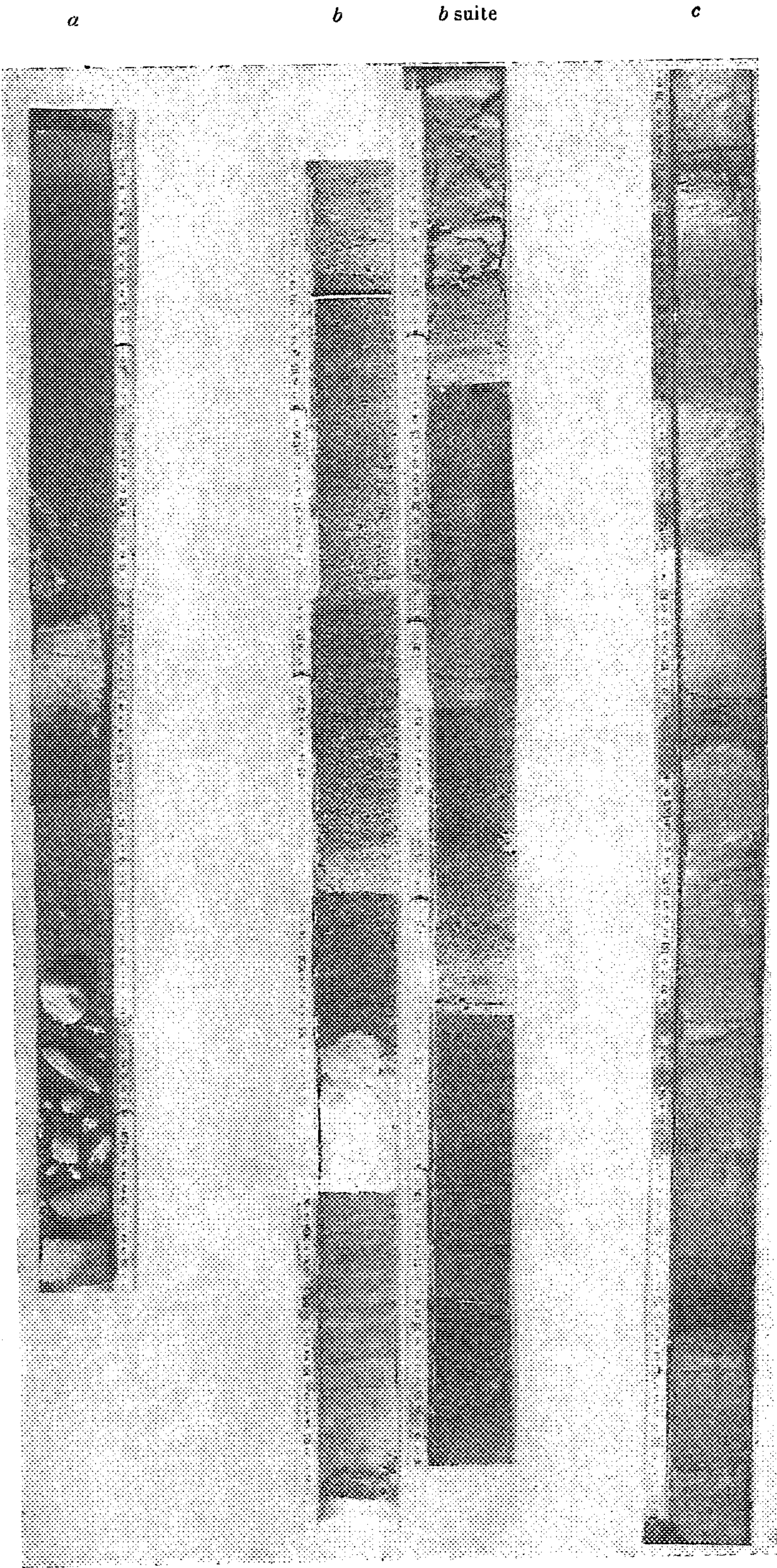


Fig. 2.

Carotte C. 98 à 1 160 m de profondeur : 1,50 m de sable grossier et de petits galets.

Carotte C. 105 à 1 940 m : sables et galets.

Carotte C. 99 à 2 145 m : sable à la base, puis 32 cm de vase grise, terminés par une surface d'érosion, sables grossiers devenant progressivement de plus en plus fins sur 1,50 m, finalement, après une nouvelle érosion, 14 cm de vase.

Carotte C. 103 à 2 210 m, sur une bosse au milieu de la vallée, est au contraire, sur 2 m, composée de vase mais avec de nombreuses passéeś de sables grano classés ainsi que d'autres formées de débris de Ptéropodes et de Foraminifères planctoniques.

Carotte C. 100 à 2 230 m : sables gris noirs avec de curieux galets de vase analogues à ceux qui se trouvent au pied de la Pente continentale.

Carotte C. 102 également à 2 230 m : 1,80 m de vase, mais coupée de bandes de sable fin; à 1,35 m de profondeur une bande de 15 cm d'épaisseur de sables granoclassés interrompt cette succession monotone.

Carotte C. 101 : la surprise la plus grande a été de trouver plus en aval, au confluent du canyon sous-marin de La Roya (Vintimille), à 2 410 m de profondeur des galets de 5 cm au maximum engagés dans une série de sables grossiers de 43 cm d'épaisseur. Ces sables sont surmontés par 8 cm de vase, érodée à la partie supérieure, avec un petit galet calcaire, puis de sables fins sur 33 cm qui contiennent des galets de vase à la partie inférieure et sont finalement recouverts par 6 cm de vase jaune oxydée.

Carotte C. 104 à 1 870 m de profondeur, sur une colline sous-marine de la plaine abyssale, donne : 3 m de vase grise, mais encore entrecoupée de sable très fin ou de sablon.

Il nous semble résulter de ces observations que les sables ne peuvent avoir été apportés que sous forme de courants de turbidité. Leur granoclassement, débutant souvent par des graviers ou même des galets, l'érosion de la surface des bandes vaseuses par la coulée de sable immédiatement supérieure et son oxydation superficielle, la présence dans les sables de galets mous de vase, correspondent aux aspects qu'on peut observer dans les carottages effectués dans le lit du Var subaérien. En outre, la brusque arrivée de matériaux plus grossiers à la jonction avec un affluent à pente beaucoup plus rapide semble indiquer qu'il s'agit bien d'écoulements du type de ceux qui se produisent quand le fond d'une vallée fluviatile se met en mouvement sous l'effet d'une crue. Point n'est besoin pour les expliquer d'invoquer des tremblements de terre dont l'action est par ailleurs de déclencher des éboulements et, comme Bourcart et Glangeaud (2) l'ont montré lors du séisme d'Orléansville, d'entraîner des blocs arrachés à la pente avec le flot boueux.

Un autre fait en faveur d'écoulements de type fluvial est la constitution très curieuse des vases, aussi bien celles qui sont mêlées aux sables ou aux

graviers, que celles qui constituent les bandes purement vaseuses. Elles sont presque exclusivement faites d'éléments de la craie sénonienne des bassins versants du Var et du Paillon, mêlées de microfossiles et de grains de glauconie de cette origine. Le matériel est absolument identique à celui qu'on obtient en faisant déposer les eaux laiteuses des crues de ces deux fleuves. La contribution à la formation de ces vases de produits planctoniques actuels : débris de Ptéropodes et Foraminifères flottants (Globigérines et Orbulines) est extrêmement faible et ceux-ci sont surtout localisés en lits indiquant des périodes d'arrêt de l'écoulement.

L'existence de vases sur les reliefs du lit nous montre que le courant sableux et graveleux suit d'abord exactement la vallée. Mais au-delà, l'intercalation de sablons dans la vase évoque un phénomène comparable à un débordement.

Les sables profonds ne sont pas localisés à la vallée sous-marine de Nice; l'un de nous en a découvert au large de Bougie (3) et il est probable que ceux que Pettersson a signalé au large d'Alger dans la plaine abyssale, ont la même origine. Il est nécessaire, pour que ce type d'écoulement puisse se produire, que les fleuves apportent à la mer une grande quantité de sable. L'étude que nous avons faite du delta sous-marin du Chéliff, à l'occasion du projet de « gazoduc » Mostaganem-Escombreras nous a montré que ce fleuve a déposé jusqu'à la plaine abyssale un delta de vase, riche en débris végétaux.

C'est la confluence de ces deltas sous-marins sableux ou vaseux qui, à la façon des déjections au pied d'une pente de montagne, est la cause de cet adoucissement de la Pente qu'on peut appeler le « Glacis précontinental ».

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) J. Bourcart, G. Boillot, J. Y. Cousteau, M. Gennesseaux, E. Klimek et C. Lalou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 116. J. Bourcart, *Archives des Sciences*, Genève, 8, n° 1, 1955.

(2) J. Bourcart et L. Glangeaud, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1504; *Bull. Inf. C. O. E. C. Marine Nationale*, 10, 10 décembre 1958.

(3) J. Bourcart, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 738.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Les algèbres booléennes topologiques bornées.*
Note (*) de M. **Léon Leblanc**, transmise par M. Gaston Julia.

Soit B une algèbre booléenne. Une caractérisation est donnée pour les topologies sur B qui font de B une algèbre booléenne topologique bornée.

1. Soit B une algèbre booléenne. Une *valuation* de B est, par définition, un homomorphisme de B sur ○(○ est l'algèbre booléenne de deux éléments). Soit V un ensemble de valuations de B. La plus petite topologie sur B qui rend chacune des valuations dans V continue (la topologie sur ○ est la topologie discrète) est appelée la topologie *induite par* V ou encore la V-*topologie.*

Théorème I. — *L'algèbre booléenne* B *munie de la* V-*topologie est une algèbre booléenne topologique bornée. En plus, les opérations booléennes sont uniformément continues dans cette topologie.*

Un ensemble V de valuations est dit *séparateur* si pour tout élément p dans B tel que $p \neq 0$, il existe v dans V tel que $vp = 1$. La V-topologie est de Hausdorff si et seulement si V est séparateur. Si v est une valuation continue par rapport à la V-topologie, alors $v \in V$.

Théorème II. — *Soit* B *une algèbre booléenne topologique bornée et soit* V *l'ensemble des valuations continues. Alors la topologie sur* B *est induite par* V.

Théorème III. — *Soit* B *une algèbre booléenne topologique bornée et soit* M *un idéal fermé dans* B. *Alors il existe un ensemble* V_0 *de valuations continues telles que*

$$M = \cap \{ v^{-1}(0) : \quad v \in V_0 \}.$$

2. Soit X un ensemble non vide et dénotons par $\mathfrak{p}(X)$ l'algèbre booléenne de tous les sous-ensembles de X. Soit V l'ensemble de toutes les valuations complètes de $\mathfrak{p}(X)$ (i.e., une valuation est complète si elle préserve les unions quelconques). La V-topologie sur $\mathfrak{p}(X)$ sera appelée la *topologie d'ensemble.*

Théorème IV. — *L'algèbre booléenne* $\mathfrak{p}(X)$ *munie de la topologie d'ensemble est une algèbre booléenne topologique compacte et de Hausdorff.*

Il suit d'un résultat établi par Kaplansky que si B est une algèbre booléenne compacte et de Hausdorff, alors il existe un ensemble X tel que B est homéomorphe et isomorphe à $\mathfrak{p}(X)$ où $\mathfrak{p}(X)$ est munie de la topologie

d'ensemble. Ce résultat peut aussi s'obtenir assez facilement à partir de II. La convergence dans $p(X)$ en théorie des ensembles est équivalente à la convergence de Moore-Smith par rapport à la topologie d'ensemble.

3. Si B est une algèbre booléenne et si $\sum$ est un sous-ensemble de B, alors $\sum$ est appelée une *somme* de B si $\sum$ possède un supremum dans B $\left(\text{que nous dénoterons par } \vee \sum\right)$. Soit $\sum$ une somme de B et D un ensemble dirigé (directed set) qui est aussi un ensemble d'indices pour $\sum$, alors $\sum$ est dit *homomorphiquement indexée* par D si $p_\alpha \leq p_\beta$ quand $\alpha \leq \beta$.

THÉORÈME V. — *Soient* B *une algèbre booléenne,* $\sum$ *une somme de* B *homomorphiquement indexée par un ensemble* D *dirigé, et* V *un ensemble de valuations de* B. *Alors* $\sum$ *converge à la Moore-Smith vers* $\vee \sum$ *dans la* V-*topologie si et seulement si chaque valuation* v *dans* V *préserve la somme* $\sum$.

4. Soit (A, I, S, $\exists$) une algèbre polyadique localement finie de degré infini. Soient $i \in I$, K un sous-ensemble de I et $p \in A$. Dénotons par $\sum(i, K, p)$ l'ensemble de tous les éléments de A qui sont de la forme

$$\vee \{ S(j/i)p : \ j \in J \},$$

où J est un sous-ensemble fini de I—K. On peut montrer que $\exists(i)p$ est le supremum de $\sum(i, K, p)$. Pour cette raison, $\sum(i, K, p)$ est appelée une *somme existentielle* de A; si K est l'ensemble vide, alors $\sum(i, K, p)$ est appelée une *somme totalement existentielle*. La somme $\sum(i, K, p)$ est homomorphiquement indexée par l'ensemble dirigé (par inclusion) de tous les sous-ensembles finis de I—K. Soit V l'ensemble de toutes les valuations de A qui préservent les sommes existentielles; la V-topologie sur A sera appelée la topologie *existentielle*.

THÉORÈME VI. — *Supposons* A *munie de la topologie existentielle. Alors* A *possède les propriétés suivantes :*

(1) A *est une algèbre booléenne topologique bornée et de Hausdorff;*

(2) *si* τ *est une transformation sur* I *telle que* I—τ(I) *est fini, alors* S(τ) *est continu;*

(3) *si* $\sum(i, K, p)$ *est une somme existentielle, alors cette somme converge à la Moore-Smith vers* $\exists(i)p$;

(4) *si* M *est un idéal de transformation, alors* M *est un idéal polyadique si et seulement si* M *est un idéal fermé;*

(5) *si* M *est un idéal polyadique, alors la topologie-quotient sur* A/M *est la topologie existentielle;*

(6) *si f est un homomorphisme de transformation de* A *dans une algèbre polyadique* $\tilde{A}$ *et si* $\tilde{A}$ *est munie de la topologie existentielle, alors* f *est un homomorphisme polyadique si et seulement si* f *est continue.*

THÉORÈME VII. — *Supposons que* B *est une sous-algèbre de transformation de* A *telle que* B *engendre* A. *Si* V *est un ensemble de valuations de* A *qui préservent les sommes totalement existentielles de* A *et si* A *est munie de la* V-topologie, *alors* B *est dense dans* A.

(*) Séance du 16 mai 1960.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application d'une propriété des écoulements supersoniques dans la conception d'un pivot pneumatique.* Note (*) de MM. **Raymond Comolet** et **Jean Sapaly**, présentée par M. Joseph Pérès.

La zone dépressionnaire qui, dans certaines conditions, entoure l'orifice d'arrivée des gaz, en lubrification par gaz comprimé, peut être exploitée utilement en vue de créer un centrage automatique des surfaces en regard, réalisant ainsi un pivot pneumatique dont l'axe est celui de l'orifice.

L'utilisation d'un film gazeux au lieu d'un film liquide présente, en lubrification, l'avantage de réduire considérablement les forces de frottements entre pièces mobiles. Mis en œuvre dans certains paliers et butées à air, le procédé peut trouver de nombreuses applications, il s'est déjà introduit dans la construction d'appareils de précision de haute qualité, comme les gyroscopes de navigation.

Dans son principe la méthode consiste habituellement à injecter un gaz comprimé (de l'air en général) entre les deux faces en regard glissant l'une sur l'autre, au moyen d'orifices calibrés percés dans l'une des parois. L'écoulement qui se produit autour de chaque orifice dérive de l'écoulement radial divergent entre surfaces planes parallèles.

Dans un dispositif tel que celui qui est représenté sur la figure 1, où les faces en regard sont planes et horizontales, la plaque A supérieure flotte librement sur le film d'air sans aucun contact avec la partie B, elle est susceptible de subir des mouvements de translation horizontaux ou de rotation autour d'un axe vertical avec un coefficient de frottement remarquablement réduit. Sous cette forme simple, la stabilité latérale de la plaque A n'est pas assurée. On peut y remédier en multipliant les orifices d'arrivée d'air, notamment dans les directions F, F'. C'est ainsi qu'on a pu faire tourner des rotors à plusieurs milliers de tours par seconde.

Le fluide injecté étant compressible, la nature de l'écoulement qui se produit entre les deux surfaces est sûrement complexe.

Dans certaines conditions l'expérience montre qu'au voisinage de l'orifice il apparaît une zone d'écoulement supersonique dont l'étendue est fonction de la pression d'injection et de la distance des parois ([1]). Cette région peut être en dépression par rapport à la pression extérieure tandis qu'il y a surpression dans le reste du domaine. (Sur la figure 1 on a représenté la répartition des pressions qui s'exercent dans ces conditions sur la plaque A.) C'est ainsi qu'on peut expliquer certains phénomènes de sustentation par jet d'air, connus depuis déjà longtemps. Pour supprimer cette région centrale, dont la contribution est négative dans le bilan total des forces de sustentation, certains auteurs ont eu l'idée de créer une chambre dans laquelle débouche l'orifice (tracé *abcdef* en pointillé sur la

figure 1). Malheureusement il semble bien qu'une telle cavité soit à l'origine de fortes vibrations qu'on a souvent observées.

Il est cependant possible d'utiliser cette zone dépressionnaire pour stabiliser latéralement la pièce mobile et la centrer par exemple sur l'orifice d'arrivée d'air : il suffit pour cela de donner aux faces en regard une forme courbe, symétrique, comme l'indique par exemple la figure 2. Si les deux pièces ne sont plus centrées l'une sur l'autre, l'écoulement n'est plus symétrique et la répartition des pressions qui s'exerce alors sur la pièce mobile donne une résultante qui la ramène toujours vers sa position d'équilibre (*fig.* 3).

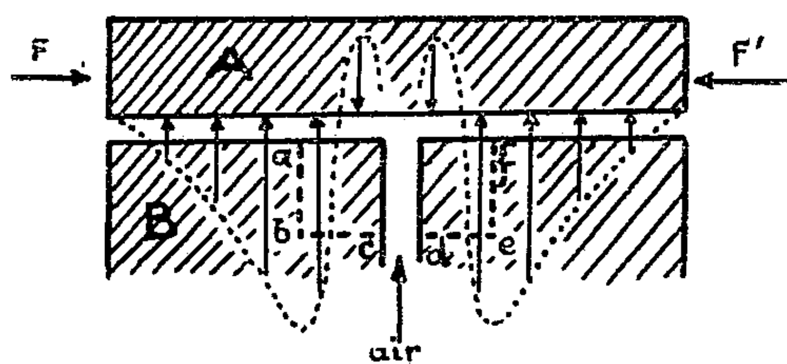


Fig. 1

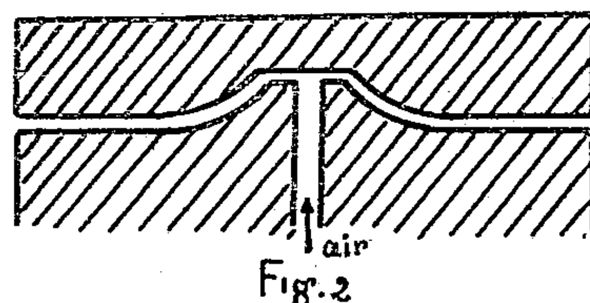


Fig. 2

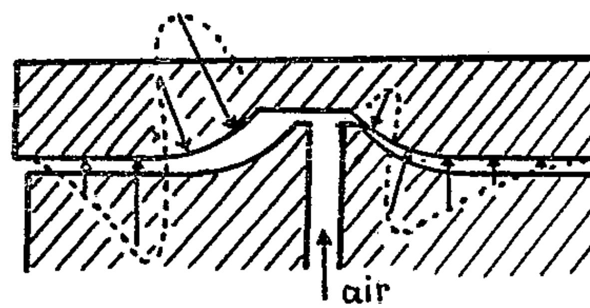


Fig. 3

L'expérience a été réalisée avec des pièces de révolution, la partie centrale étant constituée par un petit cône d'angle total 90°. Pour étudier avec sécurité le comportement d'un tel pivot pneumatique aux grandes vitesses de rotation, il suffit de construire un rotor de révolution à deux pivots. C'est ainsi qu'un rotor en forme de diabolo a été entraîné jusqu'à des vitesses supérieures à 1000 t/s sans qu'aucune vibration notable se soit manifestée, et pour une orientation quelconque de son axe dans l'espace.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) R. Comolet, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 334, Paris, 1957; Haruo Mori, *A theoretical investigation of pressure depression in externally pressurized gas-lubricated circular thrust bearings*, Research Report, Massachussetts Institute of Technology.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Analogie hydraulique pour l'étude des écoulements hypersoniques.* Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

1. L'écoulement hypersonique qui s'établit autour de l'ogive aux formes arrondies d'un engin revenant dans l'atmosphère à grande vitesse est très difficile à prévoir, particulièrement lorsqu'une incidence supprime la symétrie de révolution de cet écoulement.

2. Pour quelques formes simples de la méridienne de l'ogive et pour une incidence nulle, l'écoulement peut être calculé approximativement, les variations de densité dans la couche de choc comprise entre l'ogive et l'onde de choc détachée étant négligées auprès de l'importante variation de densité à la traversée du choc. Pour des cas particuliers et plus rares, un calcul exact peut, en outre, être effectué. Il révèle que l'approximation précédente est bonne et laisse présumer qu'elle resterait bonne pour une ogive se présentant avec une incidence.

3. Une image d'un écoulement hypersonique peut alors être obtenue sur une maquette de l'ogive arrosée par des jets de liquide, parallèles entre eux. L'écartement des jets est réglé de manière que la fraction de la section frontale qu'ils occupent soit égale au rapport de la densité en amont du choc à la densité en aval du choc pour l'écoulement hypersonique représenté.

4. Pour que la pesanteur du liquide ait une influence négligeable, il faut que le nombre de Froude rapporté au diamètre de l'obstacle soit élevé. L'emploi de jets verticaux dirigés vers le bas assure en outre leur bon parallélisme en amont de la couche liquide s'écoulant sur l'obstacle et formant l'image de la couche de choc.

5. Les jets sortent d'une plaque perforée mais la densité de perforation ne mesure pas la fraction de la section frontale occupée par les jets. Il faut calculer la vitesse d'après la pression génératrice, et mesurer le débit pour tenir compte de la contraction des jets à la sortie des orifices.

6. Il serait souhaitable d'opérer à une pression voisine de la tension de vapeur du liquide. Jusqu'ici, les expériences entreprises pour exploiter l'analogie précédente ont été effectuées dans l'air à la pression atmosphérique. Il faut alors que les jets soient assez gros pour qu'ils restent laminaires entre la plaque perforée et l'obstacle, et pour que l'air qu'ils entraînent par frottement puisse circuler librement sans pénétrer exagérément dans la couche de liquide recouvrant l'obstacle. L'entraînement de l'air dépend du nombre de Reynolds formé avec la vitesse et le diamètre des jets et avec la viscosité de l'air. Ce nombre doit être élevé. La bonne

circulation de l'air dépend de l'écartement des jets et il faut renoncer à représenter dans l'air, à la pression atmosphérique, des écoulements faiblement hypersoniques.

7. Pour que les couches limites sur l'obstacle soient comparables pour l'écoulement hypersonique et l'écoulement de liquide qui le représente, il faut que les nombres de Reynolds qui les caractérisent ne diffèrent pas exagérément.

8. M. J. P. Guiraud a étudié le principe de l'analogie décrite ci-dessus et montré, dans un Mémoire qui n'a pas encore été publié, que, sous réserve d'effets locaux des jets et de l'influence des variations de densité dans les couches de choc, l'écoulement rotationnel non visqueux suit les mêmes lois pour les deux fluides comparés et satisfait aux mêmes conditions aux limites. Son raisonnement peut facilement être étendu à la comparaison d'écoulement visqueux, à égalité de nombres de Reynolds.

9. M. H. Werle a exploité expérimentalement l'analogie et constaté que l'épaisseur de la couche de liquide est supérieure, pour un même rapport de densité, à celle de la couche de choc de l'écoulement hypersonique.

Ceci peut être partiellement attribué aux effets locaux des jets qui forment un champ de vagues dont il est plus facile de repérer les crêtes que les creux. Il ne semble pas que la capillarité ait une influence notable.

M. Werle a en outre eu l'idée d'exploiter l'analogie à une étude fondamentale de l'ablation, en confectionnant les obstacles en glace d'eau qui fond au contact de la couche liquide.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(*Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le problème de la substitution d'un plan mince à une carène de navire en vue de calculer sa résistance de frottement.* Note (*) de M. **Robert-Jean Balquet**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'objet de cette Note étant l'étude expérimentale de la résistance de frottement d'une carène de navire, nous conviendrons d'appeler « *effet de forme* » la différence enregistrée entre le coefficient de résistance de frottement ζ_f d'une carène et celui (ζ'_f) d'un plan mince de même surface mouillée réduite S_r remorqué à la même vitesse V que cette carène.

Ce terme est partiellement mesurable sur le modèle lors du dépouillement des essais par les procédés classiques (lorsque la vitesse est suffisamment faible pour que la résistance de vague puisse être négligée vis-à-vis de la résistance de frottement).

Notre but est de proposer ici une méthode d'évaluation directe de l'effet de forme du modèle dans toute la gamme des vitesses réalisées.

Pour cela imaginons une carène fictive (C′) subissant à la même vitesse de remorquage V la même résistance de frottement que la carène (C) :

Ainsi

$$S_r \zeta_f\left(V\frac{L}{\nu}\right) = S'_r \zeta'_f\left(V\frac{L'}{\nu}\right). \qquad (1)$$

Nous admettrons par hypothèse qu'on peut rigoureusement calculer la résistance de frottement de (C′) en lui substituant un plan mince de même surface S'_r et de même longueur L′.

Par conséquent ζ'_f représente le coefficient de résistance de frottement d'un plan mince fonctionnant à un nombre de Reynolds $R'_e = V(L'/\nu)$ [la loi de frottement devant correspondre à un écoulement turbulent jusqu'à de très faibles valeurs de R'_e ainsi qu'il a été démontré dans une précédente communication ([1])].

La relation (1) montre alors immédiatement qu'on passera d'une façon générale de la courbe de frottement plan mince à la courbe de frottement carène par une translation horizontale définie par

$$\frac{\Delta R_e}{R_e} = -\frac{\Delta R'_e}{R'_e} = +\frac{\Delta L}{L}, \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta L}{L} = \frac{L'-L}{L} \qquad (2)$$

suivie d'une translation verticale définie par

$$\frac{\Delta \zeta'_f}{\zeta'_f} = -\frac{\Delta \zeta_f}{\zeta_f} = +\frac{\Delta S_r}{S_r}, \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta S_r}{S_r} = \frac{S'_r - S_r}{S_r} \quad (\textit{fig. } 1). \qquad (3)$$

Remarque. — Les « extrapolateurs » de Telfer, Hugues et Lap-Troost, pour ne citer que ceux-là, apparaissent tous comme des cas particuliers de cette méthode générale.

Détermination de la carène fictive (C′). — Il est prouvé expérimentalement que l'*effet de forme* est presque toujous petit vis-à-vis du frottement plan mince; la carène fictive (C′) doit par conséquent être peu différente de la carène réelle (C).

Dans ces conditions, nous admettrons l'hypothèse de la similitude géomé-

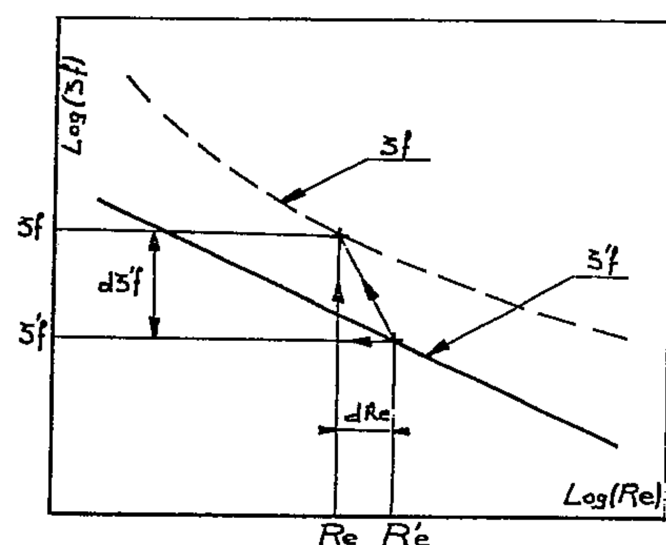


Fig. 1.

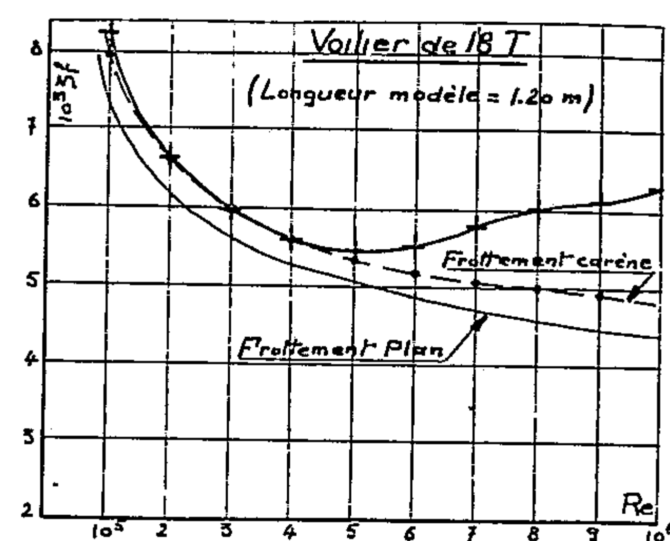


Fig. 2.

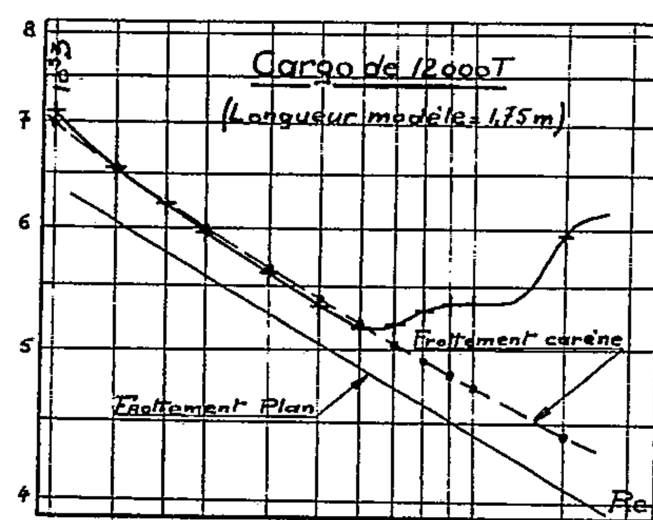


Fig. 3.

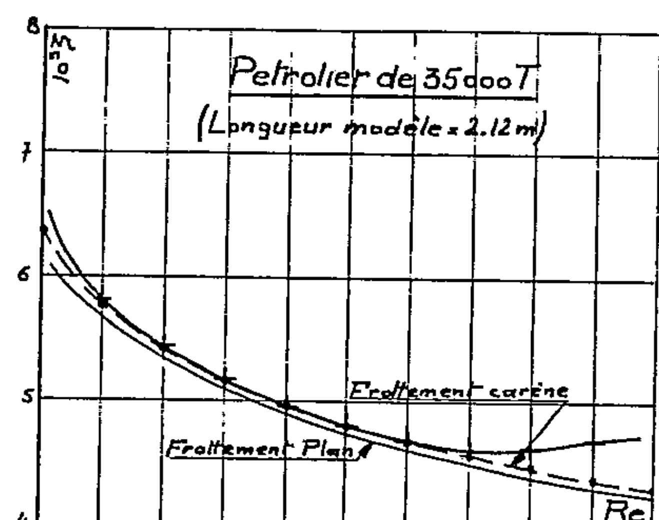


Fig. 4.

trique entre les carènes (C′) et (C). Les quantités ΔL et ΔS_r étant en outre petites devant L et S_r, on en déduit immédiatement que

$$(4)\qquad \frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{3}\frac{\Delta M}{M} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta S_r}{S_r} = \frac{2}{3}\frac{\Delta M}{M}$$

avec

$$(5)\qquad \frac{\Delta M}{M} = \frac{M' - M}{M},$$

M et M′ désignant les masses respectives des carènes (C) et (C′).

Les relations (4) combinées avec les formules (2) et (3) traduisent le passage de la courbe de frottement plan mince à la courbe de frottement carène sous la forme

$$(6)\qquad \frac{\Delta R_e}{R_e} = \frac{1}{3}\frac{\Delta M}{M} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta \zeta'_f}{\zeta'_f} = \frac{2}{3}\frac{\Delta M}{M},$$

soit encore

$$(7)\qquad \frac{\Delta \zeta'_f}{\zeta'_f} = \frac{2\,\Delta R_e}{R_e} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta L}{\zeta'_f} = \frac{2\,\Delta L}{R_e}.$$

Remarque. — En coordonnées bilogarithmiques la transformation se réduit donc à une translation de pente égale à — 2.

La détermination de la carène fictive (C′) est ainsi ramenée à celle de $\Delta M/M$. Or, à partir d'essais de remorquages sous tractions constantes ([2]) nous savons associer à la carène (C) une carène fictive dont l'identité avec celle dont il est ici question semble bien prouvée par les vérifications expérimentales effectuées à ce jour.

Quelques résultats expérimentaux. — Les graphiques (2), (3) et (4) montrent que les corrections effectuées sur des formes de carènes nettement différenciées sont très satisfaisantes, les imperfections parfois enregistrées aux très basses vitesses devant surtout être attribuées à la difficulté d'élimination des erreurs expérimentales à ces vitesses.

N. B. — Il est remarquable de noter que la correction s'effectue sans faire coïncider arbitrairement un point de la courbe de frottement corrigé avec un point de la courbe de résistance totale (pour un nombre de Reech-Froude faible) contrairement à toutes les méthodes proposées jusqu'ici.

L'essai systématique d'une série de 12 modèles semblables est actuellement entrepris afin de vérifier la généralité de la méthode proposée et de préciser les conditions de similitude de la majoration relative de masse ΔM.

Il semble que dans une gamme étendue de vitesses, la loi de Reech-Froude soit à retenir, ce qui tend à démontrer que l'effet de forme est plus sensible sur le modèle que sur le réel et d'autant plus important que le modèle est plus petit.

L'*effet de forme* et l'*effet d'échelle* apparaissent ainsi être essentiellement le même phénomène.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) R. J. Balquet, A. Chomarat, E. Ravilly et H. Rouchet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 36.

([2]) R. J. Balquet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3570.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'existence du suintement dans la filtration à surface libre à travers un massif perméable à faces verticales.* Note (*) de M. **Charles-Sébastien Gerber**, transmise par M. Léopold Escande.

La recherche directe de la solution analytique dans le plan du potentiel complexe montre l'existence théorique de la ligne de suintement quel que soit le niveau du plan d'eau à l'aval du massif.

Considérons l'écoulement permanent à surface libre à travers une digue perméable à faces verticales reposant sur un fond horizontal imperméable.

Supposons *a priori* que la surface libre joigne sans discontinuité les niveaux amont H_1 et aval H_2. Le domaine correspondant dans le plan z et les conditions aux limites sont représentés sur la figure 1.

Soit $f(z) = \varphi + i\psi$ le potentiel complexe dont dérive l'écoulement. Dans le plan

$$f'(z) = \frac{f - \varphi_1}{K} = \frac{f}{K} + H_1 = X + iY,$$

le domaine transformé est un rectangle A'B'C'D' de côtés $l = H_1 - H_2$ et $l' = q/K$ sur les limites duquel x et y satisfont aux conditions indiquées sur la figure 2. Dans le plan f', x et y sont harmoniques conjuguées et vérifient l'équation de Laplace. Seules sont complètement définies les conditions aux limites relatives à y, ce qui permet sa détermination.

y est la somme de deux solutions y_{I} et y_{II} correspondant chacune aux conditions aux limites partielles indiquées dans le tableau suivant, où $\alpha = H_2/H_1$.

		A'B'. $X = 0$.	B'C'. $Y = 0$.	C'D'. $X = l$.	D'A'. $Y = l'$.
Conditions aux limites partielles pour solutions	y_{I}	$\frac{\partial y}{\partial X} = 0$	$y = 0$	$\frac{\partial y}{\partial X} = 0$	$y = H_1(\alpha - 1)\frac{X}{l}$
	y_{II}	$\frac{\partial y}{\partial X} = 0$	$y = 0$	$\frac{\partial y}{\partial X} = 0$	$y = H_1$

On obtient enfin, en introduisant les valeurs relatives

$$y_r = \frac{y}{H_1}, \qquad X_r = \frac{X}{l}, \qquad Y_r = \frac{Y}{l'}, \qquad \beta = \frac{l'}{l};$$

(1) $$y_r = \frac{1+\alpha}{2} Y_r + \frac{4(1-\alpha)}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{\cos n\pi X_r}{n^2} \frac{\operatorname{sh} n\pi\beta Y_r}{\operatorname{sh} n\pi\beta},$$

avec n impair.

La transformation conforme conservant les angles, la pente de la surface libre AD est égale à la tangente de l'angle que font les courbes $y = \mathrm{Cte}$

avec A′D′ soit

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{AD}=\left(\frac{dY}{dX}\right)_{y,\,A'D'}=-\beta\left[\frac{\dfrac{\partial y_r}{\partial X_r}}{\dfrac{\partial y_r}{\partial Y_r}}\right]_{A'D'},$$

on obtient

$$(2)\qquad \left(\frac{dY}{dX}\right)_{y}=\frac{\displaystyle\sum_{1}^{\infty}\frac{\sin n\pi X_r}{n}\,\frac{\operatorname{sh} n\pi\beta Y_r}{\operatorname{sh} n\pi\beta}}{\dfrac{\pi}{8\beta}\,\dfrac{1+\alpha}{1-\alpha}+\displaystyle\sum_{1}^{\infty}\frac{\cos n\pi X_r}{n}\,\frac{\operatorname{ch} n\pi\beta Y_r}{\operatorname{sh} n\pi\beta}},$$

d'où, sur la transformée A′D′ de la surface libre, où $Y_r = 1$:

$$(3)\qquad \left(\frac{dY}{dX}\right)_{y,\,A'D'}=\frac{\displaystyle\sum_{1}^{\infty}\frac{\sin n\pi X_r}{n}}{\dfrac{\pi}{8\beta}\,\dfrac{1+\alpha}{1-\alpha}\displaystyle\sum_{1}^{\infty}\frac{\cos n\pi X_r}{n\operatorname{th} n\pi\beta}}.$$

Le numérateur de (3) a pour valeur $\pi/4$ pour $0 < X_r < 1$ et 0 pour $X_r = 0$ et 1.

La série du dénominateur, symétrique par rapport à $X_r = 0{,}5$, varie

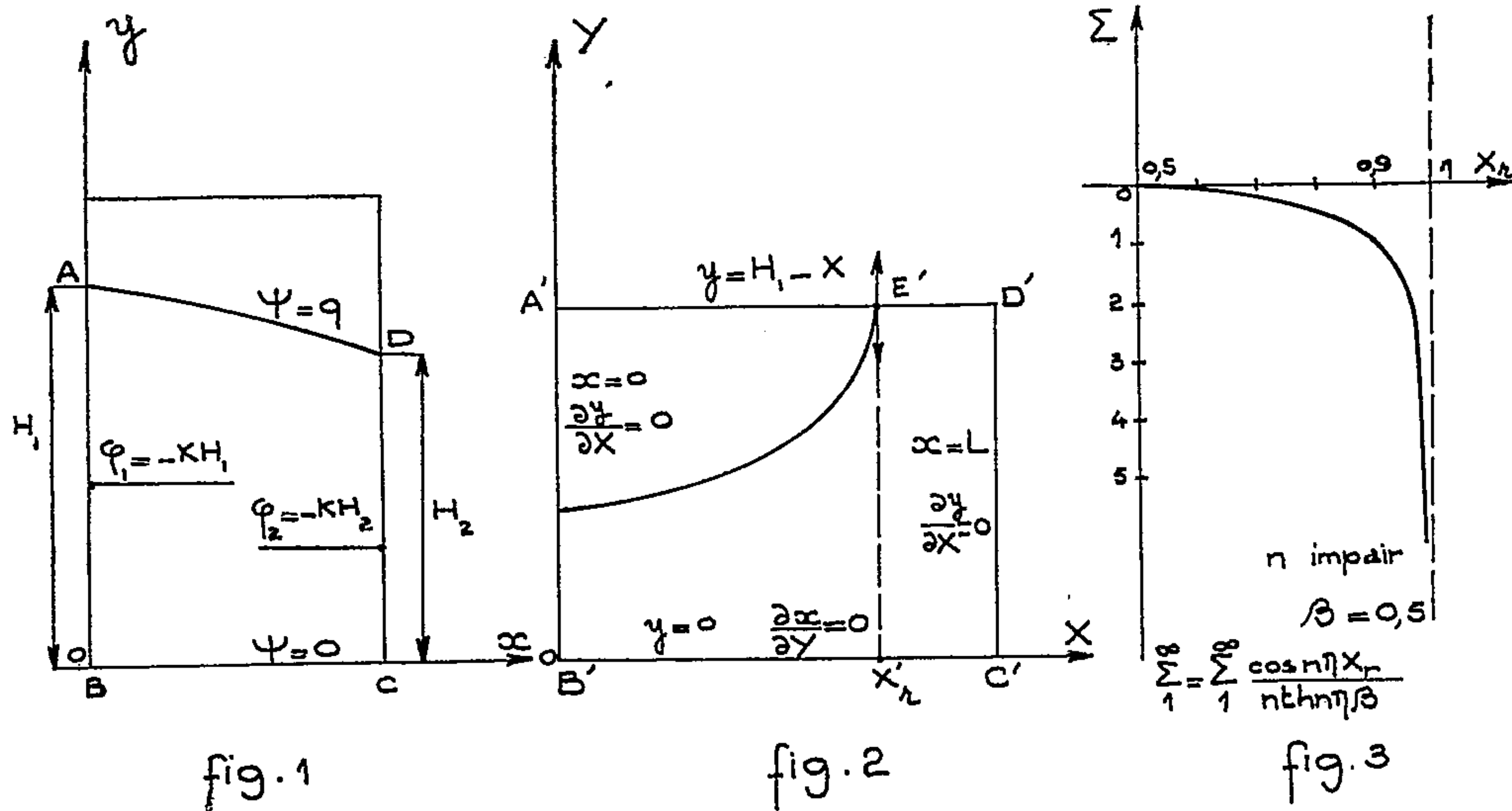


fig. 1 fig. 2 fig. 3

d'une façon continue de $+\infty$ pour $X_r = 0$ à $-\infty$ pour $X_r = 1$. La figure 3 représente ses variations. Il existe donc toujours une valeur X'_r de X_r annulant le dénominateur, quels que soient α et β. Soit E′ le point défini par X'_r. Les variations de $(dY/dX)_{y,\,A'D'}$ sont donc les suivantes :

X_r	0		X'_r		1
$\left(\dfrac{dY}{dX}\right)_{y,\,A'D'}$	0	↗	$+\infty$ | $-\infty$	↗	0

Dans l'écoulement réel $(dy/dx)_{AD} > 0$ et dans le domaine transformé, on doit de même avoir

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)_{y, A'D'} > 0.$$

Nous voyons qu'il existe toujours un tronçon E'D' de A'D' sur lequel

$$\left(\frac{dY}{dX}\right)_{y, A'D'} < 0.$$

L'hypothèse de l'absence de suintement sur la face aval n'est donc pas justifiée. Il y a théoriquement toujours suintement sur la face aval.

Dans une prochaine publication nous comparerons l'erreur faite en négligeant le suintement avec les dimensions des constituants du matériau perméable, ce qui nous conduira à la notion de hauteur critique.

(*) Séance du 30 mai 1960.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Recherche de la raie de résonance de* Fe X *dans le spectre ultraviolet solaire.* Note (*) de Mme **Charlotte Pecker**, présentée par M. André Danjon.

L'étude du spectre ultraviolet solaire a montré que les deux raies de résonance de Mg X à 610 et 625 Å étaient vraisemblablement présentes, bien que la présence de fortes raies de O III et de O IV à la même longueur d'onde empêchât toute certitude. Ces deux raies ne semblent cependant pas avoir l'intensité prédite par Wooley et Allen ([1]).

Dans ce spectre ultraviolet doivent se trouver d'autres transitions permises d'ions coronaux. Parmi celles-ci, une des plus intenses doit être la raie de résonance du Fe X $3s\,3p^6\,{}^2S_{\frac{1}{2}} - 3s^2\,3p^5\,{}^2P^0_{\frac{3}{2}}$ en raison de la grande abondance de cet ion dans la couronne. L'ion Fe XIV est peut-être plus abondant mais la configuration $3s^3\,p^2$ qui se trouve juste au-dessus de la configuration fondamentale est plus complexe; les transitions permises entre ces deux configurations seront plus nombreuses et moins intenses que cette raie de Fe X.

1. *Calcul de la longueur d'onde de cette transition.* — Nous avons déterminé la position du niveau $3s\,3p^6\,{}^2S$ de Fe X en extrapolant le long de la séquence isoélectrique du chlore, les valeurs de ν/c obtenues pour les ions précédents Fe X. La courbe obtenue a été lissée (anomalie vraisemblable du terme de Mn IX) et nous avons trouvé que le nombre d'onde du niveau $3s\,3p^6\,{}^2S$ est de 289 760 kaysers ($\pm$ 200) ce qui donne pour les deux transitions permises à partir de ce niveau les deux longueurs d'onde

$$3s\,3p^6\,{}^2S_{\frac{1}{2}} - 3s^2\,3p^5\,{}^2P^0_{\frac{3}{2}} \simeq 345{,}1\ \text{Å},$$

$$3s\,3p^6\,{}^2S_{\frac{1}{2}} - 3s^2\,3p^5\,{}^2P^0_{\frac{1}{2}} \simeq 365\ \text{Å}.$$

La première de ces deux transitions étant ce qu'on appelle une raie de résonance, c'est-à-dire une transition vers le fondamental.

2. *Discussion de la présence de cette raie dans le spectre ultraviolet.* — Dans le spectre ultraviolet se trouve à 344,7 Å une raie très intense à laquelle Rense et Violett ([2]) attribuent une intensité « estimée » de 20, du même ordre que celle de λ 303,8 (raie *Ly*α de l'hélium ionisé). Cette raie a été identifiée comme la transition $3d\,{}^1P^0 - 2p^2\,{}^1S$ de O III, le potentiel d'excitation du niveau supérieur étant de l'ordre de 41,2 V, soit supérieur à celui de la raie de résonance O III-He II (303,8 Å). Une telle identification ne pourrait se défendre que si les autres transitions entre singulets de O III d'intensité égale ou supérieure au laboratoire étaient également présentes. Or elles semblent toutes absentes.

Une autre possibilité serait que cette raie serait tout simplement dans le deuxième ordre, la raie λ 172,2, raie intense de O V, mais ici encore rien ne justifie l'intensité quatre fois plus grande de la raie dans le deuxième ordre.

Il nous reste donc à justifier cette coïncidence « numérique » entre la raie de résonance de Fe X et la raie à 344,7 par une estimation théorique sommaire de l'intensité de cette raie.

3. *Calcul de l'intensité de la raie* $3s\,3p^6\,{}^2S_{1/2} - 3s^2\,3p^5\,{}^2P^0_{3/2}$ *de* Fe X. — La population du niveau $3s\,3p^6\,{}^2S_{1/2}$ peut se former, soit par excitation par chocs électroniques à partir du niveau fondamental, soit par recombinaisons radiatives à partir de Fe XI. Examinons le premier procédé, vraisemblablement le plus important.

Soient N_{FeX}, N_e les nombres d'ions Fe X et d'électrons par centimètre cube. Soit S la section de choc d'excitation par collisions électroniques déjà intégrée sur une répartition maxwellienne des électrons

$$S = \frac{12\pi e^4 f}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\chi} \left\{ \exp\left(-\frac{\chi}{kT}\right) - \frac{\chi}{kT} E_i\left(\frac{\chi}{kT}\right) \right\}.$$

nous avons choisi $f = 1/2$ (valeur proche de celle de *Lyman* α). χ est de 29 V. T a été pris égal à 2.10^6 (température cinétique déduite de l'étude des profils de raies coronales). Le nombre d'excitations par centimètre cube sera

$$N = N_{FeX} N_e S.$$

On a choisi $N_{FeX} = 10^{-5}\, N_e$ (valeur moyenne déduite des intensités des raies coronales mais évidemment sujette à de grandes variations). Le nombre total d'excitations sur toute la surface solaire sera obtenue en intégrant N sur cette surface. Pour cela, on suppose la densité $N_e(\rho)$ donnée par la formule de Baumbach :

$$N_e(\rho) = 10^8(1{,}55\,\rho^{-6} + 2{,}99\,\rho^{-16}) \qquad \text{où} \quad \rho = \frac{r}{R_\odot},$$

$$\int_r^\infty N 4\pi r^2\, dr = 10^{-5}\, S.4\pi R_\odot^2 \int N_e^2 \rho^2\, d\rho,$$

en supposant la couronne homogène (T uniforme à une distance donnée) et en négligeant les variations de S et du rapport N_{FeX}/N_e avec la distance (température uniforme).

Nous supposerons pour ce calcul sommaire, le niveau uniquement peuplé par collisions, il se dépeuplera par transitions spontanées vers le fondamental, la probabilité A déduite de la force d'oscillateur choisie étant de l'ordre de 10^{10} [A proportionnel à $(\nu/c)^2$, très grand dans l'ultraviolet].

L'énergie émise alors dans cette raie, par toute la surface solaire sera

$$A.h.\nu.10^{-5} S.4\pi R_\odot \int N_e^2 \rho^2\, d\rho.$$

Soit environ 9.10^5 ergs.

Si l'on suppose que seulement la moitié de cette énergie nous parvient ($W = 1/2$) l'énergie émise par centimètre carré de surface solaire sera de l'ordre de $6.6\ 10^3$ ergs/cm², soit à la distance de la terre environ 0,15 erg/cm²/s. Cette valeur est compatible avec l'intensité récemment mesurée de λ 303,8 : 0,3 erg/cm² selon Hinteregger (3), 0,8 erg/cm² selon Rees et Rense (4).

Évidemment notre calcul n'est qu'approximatif (imprécision sur f, N_{FeX}/N_e, T_e, les sections de choc d'excitation par collisions, etc.) mais il montre qu'il est possible que cette raie de Fe X soit dans le spectre ultraviolet, vraisemblablement comme blend de la raie λ 172,2 Å dans le deuxième ordre.

Quant à la deuxième raie $3s\,3p^6\,(S_{1/2} - 3s^2\,3p^5\,{}^2P^0_{1/2})$ sa présence ne peut être affirmée, la seule raie signalée se trouvant à 366 Å (spectre de Rense du 30 mars 1959 non encore corrigé des distorsions du film). Son intensité doit être au plus la moitié de celle de la raie de résonance, mais sa présence modifierait vraisemblablement la façon dont on envisage actuellement l'excitation de la raie coronale rouge λ 6 374 transition interdite $3s^2\,3p^5\,({}^2P^0_{1/2} - {}_2P^0_{3/2})$.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) R. Wooley et C. W. Allen, *M. N.*, 108, 1948, p. 292.

(2) W. A. Rense et T. Violett, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 954.

(3) Hinteregger, Damon et Hall, *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 961.

(4) M. A. Rees et W. A. Rense, *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 1251.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur une éruption dans un groupe de taches le* 29 *mars* 1960. Note (*) de M. **David Belorizky**, présentée par M. André Danjon.

1. Le 29 mars nous avons observé un groupe de taches dans la partie Est du Soleil avec le spectrographe solaire installé à l'Observatoire de Marseille depuis juin 1959. Ce spectrographe est utilisé pour photographier le spectre solaire entre 3 815 et 4 125 Å avec la dispersion de 1,75 Å/mm. Des difficultés mécaniques nous empêchent actuellement de photographier le spectre en dehors de cette région, mais nous observons visuellement la région de H_α.

Le groupe en question était composé de quatre taches de l'ordre de 20-30″ et de nombreuses petites taches. L'observation visuelle nous a montré une forte éruption au voisinage d'une tache, située à l'extrême Est de ce groupe, qui même empiétait sur la tache. Nous avons pris 15 spectres entre 9 h 10 m et 10 h 57 m (T. U.). Vers 11 h 30 m l'éruption avait diminué d'éclat, mais persistait toujours. Les nuages ont empêché ensuite de poursuivre les observations. Sur les clichés on voit H_δ, H_ε, H_8, H_9 ainsi que les raies H et $\mathcal{K}$ (Ca II) en émission. Cette éruption était encadrée par deux absorptions déplacées (flare-surges) dans les raies H et $\mathcal{K}$ (et visuellement dans la raie H_α) et s'étendaient vers le rouge à 2,10 Å, ce qui pour la raie $\mathcal{K}$, donne comme vitesse radiale des « flare-surges » 160 km/s. Le 30 mars dans la matinée le ciel était nuageux, mais l'observation visuelle avec le spectrographe nous a permis de constater que l'éruption, bien qu'affaiblie, persistait. Or, d'après les statistiques (¹) les éruptions 3 + durent de 0,9 h à 7,2 h et les éruptions 3 de 20 à 155 m. Étant donné la durée de l'éruption du 29 mars nous avons pensé qu'il lui faut attribuer la classe 3 +. Or c'est cette classe qui produit les effets terrestres (²).

2. Le 30 mars nous avons signalé cette éruption à l'Institut de Physique du Globe de Paris, en demandant de nous communiquer des renseignements sur des perturbations magnétiques éventuelles. Nous avons signalé aussi le phénomène à l'Union Astronomique Internationale. De même la Direction des Services radioélectriques des P. T. T. nous a communiqué, sur notre demande, les perturbations affectant les liaisons radioélectriques pendant la période du 26 mars au 8 avril. D'après les renseignements reçus, le 29 mars à 7 h 00 m il y a eu une violente perturbation ionosphérique à début brusque pour toutes les liaisons (P. I. D. B.). D'autre part, d'après l'Institut de Physique du Globe de Paris, le 31 mars vers 10 h T. U. s'est déclenché « un orage magnétique assez violent ». Donc, on peut admettre que le commencement de l'éruption a eu lieu vers 7 h le 29 mars et a provoqué l'orage magnétique le 31 mars vers 10 h, ce qui donne pour

la vitesse de propagation des corpuscules, provenant de l'éruption, 820 km/s au moins. Cette vitesse peut être comparée avec la vitesse radiale de 160 km/s des « flare-surges » que nous avons signalée plus haut.

Donc, pour l'éruption du 29 mars *nous avons pu prévoir l'orage magnétique et les perturbations dans les liaisons radioélectriques.* Il serait intéressant d'étudier le comportement des rayons cosmiques et des aurores pour la période du 29 mars-8 avril, date de la disparition du groupe de la face visible du Soleil.

3. Nous avons pris encore 36 spectres dans la période 31 mars-6 avril, quand l'état du ciel le permettait. L'activité éruptive dans le groupe s'est déplacée vers l'Ouest, comme il arrive souvent. C'est la tache de 30″, située à l'extrême Ouest du groupe qui est devenue le siège d'éruptions, d'ailleurs moins violentes. Nous avons constaté que les raies de l'hydrogène (en dehors des raies H et $\mathcal{K}$ qui sont fréquemment en émission sous la forme de X dans les taches) étaient en émission à *l'intérieur* de la tache en question. Il est probable qu'il existait un petit îlot éruptif à l'intérieur de la tache qui était invisible à l'œil au foyer de notre objectif de 10 m de distance focale. On peut dire que le groupe était le siège des perturbations et des éruptions du 29 mars au 6 avril.

Le 22 avril le groupe a réapparu au bord Est du Soleil, complètement transformé. Nous n'avons plus constaté des perturbations ni à l'intérieur du groupe, ni à son voisinage, jusqu'à ce jour (27 avril).

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) *Voir* dans *The Sun* edited by G. Kuiper, Chicago 1953, l'article de K. O. Kiepenheuer, *Solar activity*, p. 377.

(2) *Loc. cit.*, p. 377.

RELATIVITÉ. — *Identités de conservation dans une théorie du type Einstein-Schrödinger.* Note (*) de Mme **Liane Bouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

On retrouve la forme classique des identités de conservation en utilisant les identités de Bianchi généralisées au cas d'une connexion linéaire quelconque.

En théorie d'Einstein-Schrödinger classique, S. Mavridès ([1]) a montré qu'on pouvait déduire directement les identités de conservation de la généralisation (pour une variété à connexion linéaire quelconque) des identités de Bianchi.

Nous nous proposons d'appliquer la même méthode dans le cadre d'une théorie plus générale ([2]) dont les équations sont déduites d'un principe variationnel en supposant *a priori* que la connexion linéaire $L^{\nu}_{\rho\mu}$ a un vecteur de torsion nul $\left(L^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\rho}} = L_{\mu} = 0\right)$. Dans cette Note, seules les équations de liaison nous seront utiles, elles s'écrivent

$$(1) \qquad g^{\mu\nu}_{+-;\rho} \equiv \partial_\rho g^{\mu\nu} + L^{\mu}_{\lambda\rho} g^{\lambda\nu} + L^{\nu}_{\rho\lambda} g^{\mu\lambda} = -\frac{2}{3}\delta^{\mu}_{\rho} f^{\nu} + \frac{1}{3} g^{\mu\nu} g_{\rho\sigma} f^{\sigma}.$$

Or M. A. Tonnelat ([3]) a montré qu'elles étaient équivalentes au système

$$(2.1) \qquad g^{\mu\nu}_{+-;\rho} \equiv \partial_\rho g^{\mu\nu} + \Delta^{\mu}_{\lambda\rho} g^{\lambda\nu} + \Delta^{\nu}_{\rho\lambda} g^{\mu\lambda} = 0,$$

$$(2.2) \quad \Delta^{\rho}_{\mu\nu} = L^{\rho}_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu}(f^{\rho} + f^{\bar\rho}) - \frac{1}{6}\delta^{\rho}_{\nu} g_{\mu\alpha} f^{\alpha} + \frac{1}{2}\delta^{\rho}_{\nu} g_{\mu\alpha} f^{\bar\alpha} + \frac{1}{2}\delta^{\rho}_{\mu} g_{\nu\alpha}(f^{\alpha} - f^{\bar\alpha}),$$

où

$$f^{\rho} \equiv \frac{1}{\sqrt{-g}} \partial_\sigma \mathfrak{g}^{\rho\sigma}_{\vee} \equiv \frac{\mathfrak{F}^{\rho}}{\sqrt{-g}}, \qquad f^{\bar\rho} \equiv \gamma^{\rho\lambda} \varphi_{\lambda\sigma} f^{\sigma} \equiv \frac{\mathfrak{F}^{\bar\rho}}{\sqrt{-g}},$$

avec

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(g_{\alpha\beta} + g_{\beta\alpha}), \qquad \varphi_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(g_{\alpha\beta} - g_{\beta\alpha}).$$

D'autre part, E. Cartan a montré que dans le cas d'une connexion quelconque $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$, le tenseur de courbure $R^{\tau}{}_{\mu\nu\sigma}$ correspondant satisfaisait à l'identité suivante :

$$(3) \quad D_\rho R^{\tau}{}_{\nu\sigma\mu} + D_\mu R^{\tau}{}_{\nu\rho\sigma} + D_\sigma R^{\tau}{}_{\nu\mu\rho} + 2\Delta^{\pi}_{\underset{\vee}{\rho\mu}} R^{\tau}{}_{\nu\pi\sigma} + 2\Delta^{\pi}_{\underset{\vee}{\mu\sigma}} R^{\tau}{}_{\nu\pi\rho} + 2\Delta^{\pi}_{\underset{\vee}{\sigma\rho}} R^{\tau}{}_{\nu\pi\mu} \equiv 0,$$

où D_ρ désigne la dérivée covariante $+$ par rapport à la connexion $\Delta^{\alpha}_{\beta\gamma}$.

Après avoir multiplié (3) par $g^{\nu\sigma}$ et contracté les indices τ et μ. Utilisons la condition d'intégrabilité de l'équation (2.1) trouvée par Schrödinger et Bose

$$(4) \qquad R^{\mu}{}_{\lambda\sigma\rho} g^{\lambda\nu} + \tilde{R}^{\nu}{}_{\lambda\sigma\rho} g^{\mu\lambda} = 0$$

qui devient après contraction en ν et σ :

$$(5) \qquad g^{\nu\sigma} R^{\mu}{}_{\nu\sigma\rho} = g^{\mu\nu}(R_{\rho\nu} + \Phi_{\rho\nu}), \qquad \text{avec} \quad \Phi_{\rho\nu} = \partial_\rho \Delta_\nu + \partial_\nu \Delta_\rho - 2\Delta^{\lambda}_{\rho\nu}\Delta_\lambda$$

(en contractant (5) en μ et ρ on trouve $g^{\alpha\beta}\Phi_{\alpha\beta} = 0$).

L'identité s'écrit alors

$$\mathrm{D}_\rho(g^{\nu\sigma}\mathrm{R}_{\nu\sigma}) - \mathrm{D}_\mu(g^{\mu\nu}\mathrm{R}_{\rho\nu} + g^{\nu\mu}\mathrm{R}_{\nu\rho}) - \mathrm{D}_\mu(g^{\mu\nu}\Phi_{\rho\nu}) - 2\,\Delta^{\pi}_{\underset{\vee}{\rho\mu}} g^{\mu\nu}\mathrm{R}_{\pi\nu} - 2\,\Delta^{\pi}_{\underset{\vee}{\rho\mu}} g^{\mu\nu}\Phi_{\pi\nu} + 2\,\Delta_\lambda g^{\lambda\nu}\mathrm{R}_{\nu\rho} \equiv 0$$

ou encore

$$\boxed{\left(g^{\underset{+-}{\mu\nu}}\mathrm{R}_{\underset{--}{\rho\nu}} + g^{\underset{+-}{\nu\mu}}\mathrm{R}_{\underset{++}{\nu\rho}}\right)_{;\mu} - g^{\underset{+-}{\nu\sigma}}\left(\mathrm{R}_{\underset{+-}{\nu\sigma}}\right)_{;\rho} + g^{\underset{+-}{\mu\nu}}\left(\Phi_{\underset{--}{\rho\nu}}\right)_{;\mu} \equiv 0.}$$

Ceci n'est une identité que si l'équation (2.1) est vérifiée.

Il s'agit maintenant de revenir à la connexion linéaire initiale $\mathrm{L}^{\rho}_{\mu\nu}$, un calcul simple montre alors que

$$\mathrm{R}_{\nu\sigma}(\Delta) = \mathrm{W}_{\nu\sigma}(\mathrm{L}) - \frac{1}{2}\Phi_{\nu\sigma} + \frac{1}{2}\Delta_\nu\Delta_\sigma - \frac{1}{2}g_{\nu\sigma}\frac{\partial_\rho \mathfrak{F}^{\rho}}{\sqrt{-g}}.$$

En portant dans (6) et en utilisant le résultat partiel suivant :

$$\frac{1}{\sqrt{-g}}\partial_\rho\,\partial_\sigma\,\mathfrak{F}^{\sigma} - \frac{1}{2}g^{\alpha\beta}\,\partial_\rho\left(g_{\alpha\beta}\,\frac{\partial_\sigma\mathfrak{F}^{\sigma}}{\sqrt{-g}}\right)$$
$$= g^{\alpha\beta}\,\partial_\rho\left(\Delta_\alpha\,\Delta_\beta - \frac{1}{2}(\partial_\alpha\,\Delta_\beta - \partial_\beta\,\Delta_\alpha)\right) - (\Delta^{\alpha}_{\lambda\rho}g^{\lambda\beta} + \Delta^{\beta}_{\rho\lambda}g^{\alpha\lambda})\left(\Delta_\alpha\,\Delta_\beta - \frac{1}{2}(\partial_\alpha\,\Delta_\beta - \partial_\beta\,\Delta_\alpha)\right)$$

et aussi la relation $g^{\alpha\beta}\,\partial_\rho\,\Phi_{\alpha\beta} = -\Phi_{\alpha\beta}\,\partial_\rho\,g^{\alpha\beta}$ nous obtenons

$$\frac{1}{\sqrt{-g}}[\partial_\mu(\mathfrak{g}^{\mu\nu}\mathrm{W}_{\rho\nu} + \mathfrak{g}^{\nu\mu}\mathrm{W}_{\nu\rho}) - \mathfrak{g}^{\alpha\beta}\,\partial_\rho\,\mathrm{W}_{\alpha\beta}] + \Delta_\mu[g^{\mu\nu}(\mathrm{R}_{\rho\nu} + \Phi_{\rho\nu}) - g^{\nu\mu}\mathrm{R}_{\nu\rho}]$$
$$- g^{\mu\nu}\,\Delta_\lambda[\partial_\mu\,\Delta^{\lambda}_{\rho\nu} - \partial_\nu\,\Delta^{\lambda}_{\mu\rho} + \Delta^{\sigma}_{\rho\nu}\,\Delta^{\lambda}_{\mu\sigma} - \Delta^{\sigma}_{\mu\rho}\,\Delta^{\lambda}_{\sigma\nu} - 2\,\Delta^{\lambda}_{\rho\sigma}\,\Delta^{\lambda}_{\underset{\vee}{\mu\sigma}}] \equiv 0.$$

Le dernier terme peut s'écrire $-g^{\mu\nu}\,\Delta_\lambda\left[\mathrm{R}^{\lambda}{}_{\mu\nu\rho} - \tilde{\mathrm{R}}^{\lambda}{}_{\nu\mu\rho}\right]$ on sait déjà que $g^{\mu\nu}\,\mathrm{R}^{\lambda}{}_{\mu\nu\rho} = g^{\lambda\nu}\,(\mathrm{R}_{\rho\nu} + \Phi_{\rho\nu})$, remarquons que si l'on contracte (4) en μ et σ, il vient

$$g^{\mu\nu}\,\tilde{\mathrm{R}}^{\lambda}{}_{\nu\mu\rho} = g^{\nu\lambda}\mathrm{R}_{\nu\rho}.$$

L'identité s'écrit alors

$$\boxed{\partial_\mu(\mathfrak{g}^{\mu\nu}\mathrm{W}_{\rho\nu} + \mathfrak{g}^{\nu\mu}\mathrm{W}_{\nu\rho}) - \mathfrak{g}^{\alpha\beta}\,\partial_\rho\,\mathrm{W}_{\alpha\beta} \equiv 0.}$$

Elle n'est réalisée que si les $\mathrm{L}^{\alpha}_{\beta\gamma}$ ont été remplacés par leurs expressions en $g^{\mu\nu}$ déduites des équations (1).

Ce même résultat a été obtenu parallèlement par la méthode de H. Weyl basée sur l'emploi du principe variationnel.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2482.

(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2302.

(3) *Cf.* M.-A. TONNELAT, *La théorie du champ unifié*, Note II, p. 130.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le théorème de von Neumann concernant l'indéterminisme essentiel de la Mécanique quantique.* Note (*) de M. **Jésus Tharrats**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous étudions de nouveau le problème de l'impossibilité d'annuler les dispersions de toutes les grandeurs observables, en centralisant la question dans le théorème de von Neumann que nous présentons sous une forme modifiée. La solution de cet auteur nous paraît douteuse principalement du fait que la démonstration est faite pour les projecteurs, lesquels ne représentent pas des grandeurs observables.

Nous emploierons les notations suivantes : **A**, **B**, ... = opérateurs avec les valeurs propres a_i, b_i, ... et fonctions propres $|\alpha_i\rangle$, $|\beta_i\rangle$, ... correspondant aux grandeurs observables A, B, ... ; $\Psi \equiv |\rangle$ = état pur d'un système S, $\mathring{\rho} = |\rangle\langle|$ leur opérateur statistique; $\mathring{\rho}$ est aussi une matrice élémentaire qui peut se réduire à la forme $((i))$, cette notation représente une matrice dont tous ces éléments sont nuls, sauf $\mathring{\rho}_{ii} = 1$.

Nous utiliserons les résultats suivants ([1])

(i) Irréductibilité des cas purs ([2]) : La somme $\sum p_i \mathring{\rho}_i$ avec $p_i \geq 0$, $\sum p_i = 1$, n'est jamais une matrice élémentaire (sauf les cas $\mathring{\rho}_i = \mathring{\rho}$ ou $p_i = 0, 0, \ldots, 1, 0, \ldots$);

(ii) Toute matrice statistique a la forme ([3])

$$\rho = p_1((1)) + p_2((2)) + p_3((3)) + \ldots, \quad \text{avec} \quad p_i \geq 0, \quad \sum p_i = 1,$$

ou encore $\rho = \sum_\mu |\mu\rangle p_\mu \langle\mu|$ où $|\mu\rangle$ sont les fonctions propres d'un opérateur quelconque et $p_\mu \geq 0$, $\sum p_\mu = 1$;

(iii) Principe de Heisenberg : Dans un état pur $|\rangle$, les statistiques qu'on peut réaliser sur les grandeurs A, B, ..., ont comme dispersions (erreur standard)² les quantités σ_A^2, σ_B^2, ... $\left(\sigma_A^2 = \langle|\overline{\mathbf{A}^2} - \overline{\mathbf{A}}^2|\rangle\right)$ telles que $\sigma_A \sigma_B \geq h/2 \,|\,[\overline{\mathbf{AB}}]\,|$.

(iii) nous montre qu'on ne peut pas annuler les dispersions de toutes les grandeurs *dans le cas d'un état pur*, avec des statistiques virtuelles possibles à effectuer. Dans ces conditions (i) nous indique que c'est seulement avec un mélange que nous aurons peut-être la chance d'annuler toutes les dispersions; surtout du fait que le développement de Ψ en fonctions propres d'un opérateur nous donne un mélange de cas purs avec les poids $|c_i|^2$ et chaque cas est sans dispersion. Donc Ψ ne serait pas un vrai état et la description quantique avec cet élément de l'espace de Hilbert ne serait plus « maximale ». Par exemple, le mélange des $\delta(q - q')$ avec des poids $|\Psi(q')|^2$ nous donnerait une densité d'états $\rho = |\Psi(q)|^2$ ou plus précisément : $\rho(qp) = |\Psi(q)|^2 \delta(p + \text{grad}\,\varphi)$ [([2]), p. 89)]; nous nous trouverions ici dans le cas de la Mécanique statistique classique et

l'on pourrait lever cet indéterminisme apparent par l'introduction des vraies coordonnées q'_k, p'_k (cachées).

Il faut ici signaler le fait essentiel que toutes les dispersions peuvent être définies avant toute mesure, par la seule connaissance de la matrice statistique, qu'elle soit ou non élémentaire; donc il ne faut pas supposer les statistiques réalisées.

Von Neumann [1], (IV.2) [*voir* aussi [2], p. 28], veut démontrer qu'il n'existe pas une matrice statistique correspondant à un mélange capable d'annuler les dispersions de toutes les grandeurs. Pour cela il prend comme opérateurs d'épreuve des projecteurs, ce qui rend douteuse sa démonstration. En effet, d'abord les projecteurs ne correspondent pas à des grandeurs observables, mais à des propositions logiques [[1] (III.5)]. En second lieu, on a pour la condition d'absence de dispersion pour les projecteurs :

$$\mathrm{Tr}[\rho(\lvert\varphi\rangle\langle\varphi\rvert)^2] = \mathrm{Tr}(\rho\lvert\varphi\rangle\langle\varphi\rvert) = \langle\varphi\lvert\rho\rvert\varphi\rangle = [\mathrm{Tr}(\rho\lvert\varphi\rangle\langle\varphi\rvert)]^2,$$

donc on doit avoir : soit $\langle\varphi\lvert\rho\rvert\varphi\rangle = 0$, soit $\langle\varphi\lvert\rho\rvert\varphi\rangle = 1$. Alors Neumann en conclut : $\rho = 0$ où $\rho = 1$, mais si nous prenons une base orthogonale $\lvert\varphi\rangle, \lvert\varphi_1\rangle, \ldots, \lvert\varphi_k\rangle, \ldots$ il existe la solution $\rho = \mathring{\rho} = \lvert\varphi_k\rangle\langle\varphi_k\rvert$, laquelle satisfait aussi à la condition signalée, et d'ailleurs tout cela s'accorde bien si l'on fait une rotation des axes. Bien entendu, cette solution n'annule pas les dispersions des projecteurs non orthogonaux à $\lvert\varphi\rangle$ mais, dans ces conditions, le problème reste ouvert. Ce résultat assez étrange vient du fait que les projecteurs n'ont pas de dispersion quand on prend des poids convenables puisque bien qu'ils aient comme valeurs propres 1 et 0, cette dernière intervient une infinité de fois ($\lvert i\rangle\langle i\rvert i\rangle = 1\lvert i\rangle$; $\lvert i\rangle\langle i\rvert j\rangle = 0\lvert j\rangle$ pour toutes les valeurs de j sauf $j = i$). Prenons donc un mélange, selon (ii) on a toujours pour l'opérateur statistique correspondant

$$\rho = p_0\lvert\varphi\rangle\langle\varphi\rvert + p_1\lvert\varphi_1\rangle\langle\varphi_1\rvert + \ldots \qquad \left(\sum p_k = 1\right)$$

et l'on a

$$\rho\lvert\varphi_k\rangle\langle\varphi_k\rvert = p_k\lvert\varphi_k\rangle\langle\varphi_k\rvert, \qquad \mathrm{Tr}(\rho\lvert\varphi_k\rangle\langle\varphi_k\rvert) = p_k;$$

donc la dispersion vaut $\sigma^2 = p_k - p_k^2$ et celle-ci peut s'annuler avec $p_k = 1$ comme on vient de le faire tout à l'heure ou au moyen des p_i infinitésimales ε_i tels que $\sum \varepsilon_i = 1$, donc on a bien : $\sigma^2 = \lim\limits_{\varepsilon_i \to 0} \varepsilon_k - \varepsilon_k^2 = 0$.

On doit donc refaire la démonstration de von Neumann; pour cela nous allons montrer qu'on ne peut pas annuler les dispersions d'opérateurs quelconques, lesquels sont toujours de la forme $\mathbf{A} = \int_{-\infty}^{\infty} a_\lambda \, d\mathrm{E}_\lambda$, mais pour notre démonstration il suffit de prendre des opérateurs dont le spectre est discret, donc l'intégrale de Stieljes se réduit à la somme $\mathbf{A} = \sum_k \lvert\alpha_k\rangle a_k \langle\alpha_k\rvert$

et nous allons voir qu'il n'y a pas de solutions de l'équation

$$\sigma^2 = \mathrm{Tr}(\rho \mathbf{A}^2) - [\mathrm{Tr}(\rho \mathbf{A})]^2 = 0$$

dans laquelle ρ est l'opérateur statistique d'un mélange.

Choisissons un opérateur $\mathbf{B}$ conjugué de $\mathbf{A}([\mathbf{AB}] = i\hbar . 1)$; selon (ii) on peut poser $\rho = \sum_\mu |\beta_\mu\rangle p_\mu \langle\beta_\mu|$ (c'est précisément avec les $\overset{\circ}{\rho} = |\beta_\mu\rangle\langle\beta_\mu|$ qu'on peut annuler les dispersions de $\mathbf{B}$). En tenant compte de la relation

$$f(\mathbf{A}) = \int_{-\infty}^{\infty} f(a_\lambda)\, d\mathrm{E}_\lambda = \sum_\lambda |\alpha_\lambda\rangle f(a_\lambda) \langle\alpha_\lambda|$$

on obtient

$$(1)\qquad \sigma^2 = \sum_{\lambda\mu} a_\lambda^2 p_\mu |\langle\alpha_\lambda|\beta_\mu\rangle|^2 - \left(\sum_{\lambda\mu} a_\lambda p_\mu |\langle\alpha_\lambda|\beta_\mu\rangle|\right)^2.$$

Donc, du fait que $p_\mu |\langle\alpha_\lambda|\beta_\mu\rangle|^2 \geqq 0$, σ^2 représente la dispersion d'une distribution de masses positives, et donc elle n'est nulle que dans le cas où toutes les masses se concentrent en un même point, soit a_ν. Dans ce cas, on obtient

$$\sum_\mu p_\mu |\langle\alpha_\lambda|\beta_\mu\rangle|^2 = 0, \qquad (\lambda = 1, 2, \ldots, \nu - 1, \nu + 1, \ldots;\ \mu = 1, 2, \ldots).$$

Sans restreindre la généralité, on peut supposer que les p_μ sont nulles à partir de p_ν [ce qui revient à changer l'ordre des a_λ dans (1)]. On a $\langle\alpha_\lambda|\beta_\mu\rangle = 0$ pour $\lambda = 1, 2, \ldots, (\nu - 1)$; $\mu = 1, 2, \ldots$; donc pour ces indices, les relations $\langle\alpha_\lambda|\mathbf{A}^+ = \langle\alpha_\lambda|\mathbf{A} = \langle\alpha_\lambda|a_\lambda$; $\mathbf{B}|\beta_\mu\rangle = b_\mu|\beta_\mu\rangle$, donnent $\langle\alpha_\lambda|\mathbf{AB}|\beta_\mu\rangle = 0$ et l'on obtient aussi $\langle\beta_\lambda|\mathbf{BA}|\alpha_\mu\rangle = 0$. On a donc

$$\mathbf{M} = [\mathbf{AB}] = \left\| \begin{matrix} 0 0 \cdots\cdots 0 & \\ 0 0 \cdots\cdots 0 & \\ \cdots\cdots\cdots & \\ 0 0 \cdots\cdots 0 & \\ & (\nu) \\ (\nu) & \end{matrix} \right\| \neq i\hbar \left\| \begin{matrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 \ddots & \\ & & & 1 \ddots \end{matrix} \right\|$$

et l'on n'obtient pas l'égalité de ces matrices en diagonalisant la matrice $\mathbf{M}$, puisque on devrait avoir : $\mathbf{TMT}^{-1} = 1$, donc $\mathbf{M} = \mathbf{T}^{-1} . 1 . \mathrm{T} = 1$, ce qui est exclu par la forme de $\mathbf{M}$.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) U. FANO, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 74.

(2) L. DE BROGLIE, *La théorie de la Mesure en Mécanique ondulatoire*, Paris, Gauthier-Villars, 1957.

(3) F. LONDON et E. BAUER, *Act. Sc. et Ind.*, n° 775, Paris, Hermann, 1939.

(4) J. VON NEUMANN, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Berlin, Springer, 1932.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Magnétohydrodynamique d'un plasma ternaire et types d'onde associés.* Note (*) de MM. **Paul Cavaillès**, **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On utilise les résultats de la Note précédente [1] pour établir les équations de l'hydromagnétisme d'un plasma ternaire. En linéarisant ces équations (oscillations de faible amplitude), on obtient l'équation de dispersion du milieu qui permet d'analyser les divers modes de propagation d'ondes.

1. En adjoignant au système (M) de [1] les équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{b}}{\partial t}, \tag{1}$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{b} = 4\pi \vec{J} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \tag{2}$$

$$\vec{\nabla}.\vec{b} = 0 \tag{3}$$

et

$$\vec{\nabla}.\vec{E} = 4\pi c^2 \sigma, \tag{4}$$

on obtient le système d'équations de la magnétohydrodynamique pour un plasma ternaire, où le système (M) est couplé aux équations de Maxwell par la charge σ et la densité de courant $\vec{J}$. Le champ magnétique $\vec{B}$ figurant dans les équations (M) est égal à la somme du champ propre de Maxwell $\vec{b}$ et du champ magnétique extérieur $\vec{B}_0$ $\left(\vec{B} = \vec{b} + \vec{B}_0\right)$. Pour éliminer les inconnues surabondantes, on adjoindra les hypothèses (H_1) et (H_2) de [1] ainsi que l'équation d'état $p_h = f(n_h, T_h)$.

2. Ceci étant, procédons à la linéarisation du système clos ainsi défini. En posant

$$n_h = n_h^0 + n_h^1, \qquad \vec{v}_h = \vec{w}_h^0 + \vec{w}_h, \tag{5}$$

il vient avec $\vec{w}_h^0 = 0$:

$$\frac{\partial n_h^1}{\partial t} + n_h^0\left(\vec{\nabla}_r . \vec{w}_h\right) = 0 \qquad (h = i, a, e), \tag{6}$$

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial \vec{w}_e}{\partial t} &= -\frac{1}{\rho_e}\vec{\nabla}_r p_e + \frac{q_e}{m_e}\left[\vec{E} + \frac{1}{c}\left(\vec{w}_e \wedge \vec{B}_0\right)\right] - \frac{1}{\tau}\left(\vec{w}_e - \vec{w}_i\right) - \frac{1}{\tau_e}\left(\vec{w}_e - \vec{w}_a\right), \\ \frac{\partial \vec{w}_i}{\partial t} &= -\frac{1}{\rho_i}\vec{\nabla}_r p_i + \frac{q_i}{m_i}\left[\vec{E} + \frac{1}{c}\left(\vec{w}_i \wedge \vec{B}_0\right)\right] + \frac{m_e}{m_i \tau}\left(\vec{w}_e - \vec{w}_i\right) - \frac{1}{\tau_i}\left(\vec{w}_i - \vec{w}_a\right), \\ \frac{\partial \vec{w}_a}{\partial t} &= -\frac{1}{\rho_a}\vec{\nabla}_r p_a + \frac{m_e}{m_a \tau_e}\left(\vec{w}_e - \vec{w}_a\right) + \frac{m_i}{m_a \tau_i}\left(\vec{w}_i - \vec{w}_a\right), \qquad (\rho_h = n_h^0 m_h). \end{aligned}\right. \tag{7}$$

3. Pour l'analyse de la propagation des ondes, nous admettrons que les grandeurs varient comme $e^{i(\omega t - Kz)}$ et que $\vec{B}_0$ est situé dans le plan yOz

$$D^{(1)} = \begin{vmatrix}
i\left(\frac{K^2c^2}{\omega^2}-1\right) & -\frac{m_e}{q_e}\omega\frac{\omega_{ep}^2}{\omega^2} & -\frac{m_i}{q_i}\omega\frac{\omega_{ip}^2}{\omega^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & \left\{\begin{matrix} -i\omega\frac{m_e}{q_e}-\frac{m_e}{q_e\tau} \\ -\frac{m_e}{q_e\tau_e}\end{matrix}\right\} & \frac{m_e}{q_e\tau} & \frac{m_e}{q_e\tau_e} & 0 & \frac{m_e}{q_e}\omega_{eL} & 0 & 0 \\
1 & Z\frac{m_e}{q_i\tau} & \left\{\begin{matrix} -i\omega\frac{m_i}{q_i}-\frac{m_i}{q_i\tau_i} \\ -Z\frac{m_e}{q_i\tau}\end{matrix}\right\} & \frac{m_i}{q_i\tau_i} & 0 & 0 & \frac{m_i}{q_i}\omega_{iL} & 0 \\
0 & \frac{n_e^0 m_e}{\tau_e} & \frac{n_i^0 m_i}{\tau_i} & \left\{\begin{matrix} -\frac{n_e^0 m_e}{\tau_e} \\ -\frac{n_i^0 m_i}{\tau_i} \\ -i\omega n_a^0 m_a\end{matrix}\right\} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & i\left(\frac{K^2c^2}{\omega^2}-1\right) & -\frac{m_e}{q_e}\omega\frac{\omega_{ep}^2}{\omega^2} & -\frac{m_i}{q_i}\omega\frac{\omega_{ip}^2}{\omega^2} & 0 \\
0 & -\frac{m_e}{q_e}\omega_{eL} & 0 & 0 & 1 & \left\{\begin{matrix} -i\omega\frac{m_e}{q_e} \\ -\frac{m_e}{q_e\tau} \\ -\frac{m_e}{q_e\tau_e}\end{matrix}\right\} & \frac{m_e}{q_e\tau} & \frac{m_e}{q_e\tau_e} \\
0 & 0 & -\frac{m_i}{q_i}\omega_{iL} & 0 & 1 & Z\frac{m_e}{q_i\tau} & \left\{\begin{matrix} -Z\frac{m_e}{q_i\tau} \\ -i\omega\frac{m_i}{q_i} \\ -\frac{m_i}{q_i\tau_i}\end{matrix}\right\} & \frac{m_i}{q_i\tau_i} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{n_e^0 m_e}{\tau_e} & \frac{n_i^0 m_i}{\tau_i} & \left\{\begin{matrix} -\frac{n_e^0 m_e}{\tau_e} \\ -\frac{n_i^0 m_i}{\tau_i} \\ -i\omega n_a^0 m_a\end{matrix}\right\}
\end{vmatrix}$$

$$D^{(2)} = \begin{vmatrix}
-i & -\frac{m_e}{q_e}\omega\frac{\omega_{ep}^2}{\omega^2} & -\frac{m_i}{q_i}\omega\frac{\omega_{ip}^2}{\omega^2} & 0 \\
1 & \left\{\begin{matrix} -i\omega\frac{m_e}{q_e} \\ +i\frac{K^2}{\omega}V_e^2\frac{m_e}{q_e} \\ -\frac{m_e}{q_e\tau}-\frac{m_e}{q_e\tau_e}\end{matrix}\right\} & \frac{m_e}{q_e\tau} & \frac{m_e}{q_e\tau_e} \\
1 & Z\frac{m_e}{q_i\tau} & \left\{\begin{matrix} -i\omega\frac{m_i}{q_i} \\ +i\frac{K^2}{\omega}V_i^2\frac{m_i}{q_i} \\ -Z\frac{m_e}{q_i\tau}-\frac{m_i}{q_i\tau_i}\end{matrix}\right\} & \frac{m_i}{q_i\tau_i} \\
0 & \frac{n_e^0 m_e}{\tau_e} & \frac{n_i^0 m_i}{\tau_i} & \left\{\begin{matrix} -i\omega n_a^0 m_a \\ +i\frac{K^2}{\omega}n_a^0 m_a V_a^2 \\ -\frac{n_e^0 m_e}{\tau_e} \\ -\frac{n_i^0 m_i}{\tau_i}\end{matrix}\right\}
\end{vmatrix}$$

avec une composante transverse $\vec{B}_T$ (suivant Oy) et une composante longitudinale $\vec{B}_L$ (suivant Oz). Dans ces conditions (1) et (3) donnent $b_x = -(KE_y)/\omega$, $b_y = (KE_x)/\omega$, $b_z = 0$, $b_x E_x + b_y E_y = 0$; d'autre part, (6) s'écrit maintenant $n_h^1 = K n_h^0 w_{hz}/\omega$ et l'on a de même en régime adiabatique, (le régime isotherme correspondant à $\gamma_h = 1$) $(\vec{\nabla} p_h)_z = -i K^2 \gamma_h k T_h n_h^0 w_{hz}/\omega$.

Enfin en éliminant $\vec{b}$ entre (2) et (1), on obtient

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + 4\pi \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = 0, \tag{8}$$

qui donne des équations de la forme

$$\frac{i\omega}{4\pi c^2}\left(\frac{K^2 c^2}{\omega^2} - 1\right) E_x = J_x = n_e^0 q_e w_{ex} + n_i^0 q_i w_{ix}, \quad \ldots \tag{9}$$

En associant (7) à (9), on obtient douze équations linéaires et homogènes en les douze inconnues $(\vec{E}, \vec{w}_e, \vec{w}_i, \vec{w}_n)$. La condition de compatibilité conduit à annuler un déterminant du douzième ordre qui s'écrit, en posant

$$\omega_{hp}^2 = \frac{4\pi c^2 n_h^0 q_h^2}{m_h}, \qquad \omega_{hL} = \frac{q_h B_L}{m_h},$$

$$\omega_{hT} = \frac{q_h B_T}{m_h} \quad (h = i, e) \qquad \text{et} \qquad V_h^2 = \frac{\gamma_h k T_h}{m_h} \quad (h = i, e, a),$$

$$D = \left| \begin{array}{c|c} D^{(1)} & R^{(1)} \\ \hline R^{(2)} & D^{(2)} \end{array} \right| = 0, \tag{10}$$

où $R^{(1)}$ et $R^{(2)}$ sont des tableaux rectangles à 4 colonnes et 8 lignes et inversement, dont tous les éléments sont nuls sauf $R_{22}^{(1)} = -m_e \omega_{eT}/q_e = -R_{22}^{(2)}$ et $R_{33}^{(1)} = -m_i \omega_{iT}/q_i = -R_{33}^{(2)}$; $D^{(1)}$ et $D^{(2)}$ sont des tableaux carrés explicités ci-dessus.

L'équation (10) définit une relation entre K et ω : c'est l'équation de dispersion du milieu. Celle-ci permet de retrouver tous les résultats classiques relatifs à la théorie des ondes dans un plasma binaire ([2]) et d'analyser en outre le rôle de la composante neutre et les couplages qu'elle introduit. En particulier, notons que dans le cas de la propagation suivant le champ magnétique ($B_T = \omega_{iT} = \omega_{eT} = 0$), le déterminant se décompose en $D^{(1)}$ et $D^{(2)}$, ce qui permet d'étudier séparément les oscillations longitudinales et les oscillations transversales qui sont alors découplées.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) P. Cavaillès, R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3282.

([2]) H. C. van de Hulst, *Symposium Rept.*, « *Problems of cosmical aerodynamics* » édité par International Union of Theoretical and Applied Mechanics and International Astronomical Union, 1951.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La réflexion totale des ondes dans les milieux en mouvement.* Note (*) de M. **André Metz**, présentée par M. Louis de Broglie.

Deux précédentes études ont montré [1] que les ondes liées à des milieux de propagation (ondes mécaniques sonores ou ultra sonores) subissaient des « réfractions » et des « réflexions totales » non seulement lorsqu'elles passent d'un milieu à un autre où la vitesse de propagation est différente, mais aussi lorsque ces milieux ont un mouvement l'un par rapport à l'autre, et elles ont donné les formules générales de ces phénomènes.

Pour des milieux K et K′ où les vitesses de propagation sont c et c', V étant la vitesse relative des milieux (vitesse de K′ par rapport à K), il y a réflexion totale en un point A de la surface de séparation si la direction de la source (« rayon sonore ») fait avec la surface de séparation S un angle moindre que l'angle μ tel que $\cos\mu = c/(v + c')$, v étant la composante de V dans le plan d'incidence.

Autrement dit, $\cos\mu = c/(\mathrm{V}\cos\theta + c')$, θ étant l'angle que fait le prolongement de V avec le plan d'incidence considéré.

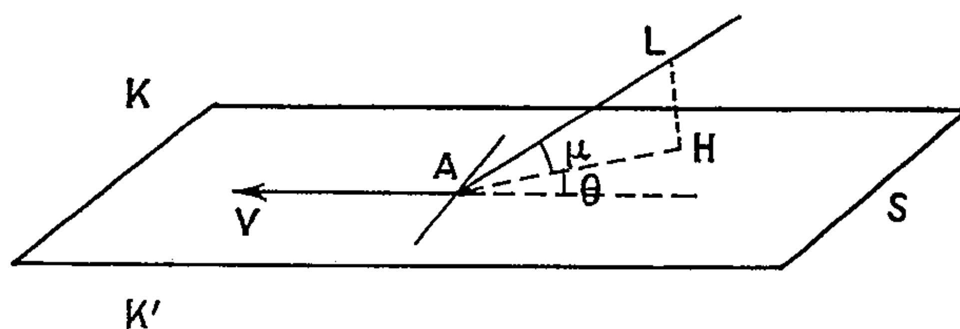


Fig. 1.

Si l'on considère l'ensemble des directions de sources donnant lieu à réflexion totale autour d'un point déterminé A, on voit que ces directions se situent dans une tranche limitée d'un côté par la surface de séparation S (qui peut être considérée comme plane aux environs immédiats du point A), de l'autre par la surface Σ lieu des droites AL telles que l'angle LAH est égal à μ, avec $\cos\mu = c/(\mathrm{V}\cos\theta + c')$ (H étant la projection de L sur le plan S).

Pour étudier la surface (*cône*) Σ, il est commode de former $\mathrm{tg}\,\mu$ ($\mathrm{HL} = \mathrm{tg}\,\mu$ si $\mathrm{AH} = 1$) et d'étudier alors la trace de AL, sur un cylindre de rayon 1 et de génératrices perpendiculaires à S.

On a

$$\mathrm{tg}\,\mu = \sqrt{\frac{(\mathrm{V}\cos\theta + c')^2 - c^2}{c}}.$$

Si $c = c'$ la formule devient

$$\mathrm{tg}\,\mu = \sqrt{2\frac{\mathrm{V}\cos\theta}{c} + \frac{\mathrm{V}^2\cos^2\theta}{c^2}}.$$

La surface Σ coupe le plan S suivant une perpendiculaire à V passant par le point A. Le phénomène est symétrique pour les ondes venant de K' (et notées par rapport au système de référence K') et les deux « tranches de réflexion totale » sont opposées par l'arête.

Si l'on veut comparer Σ avec le plan passant par cette même arête et par le point L_0 (correspondant à $\theta = 0$) pour lequel $\operatorname{tg}\mu_0 = \sqrt{2(V/c)+(V^2/c^2)}$, on remarque que ce plan est le lieu des droites AN telles que $\widehat{NAH} = \nu$, pour $\operatorname{tg}\nu = \operatorname{tg}\mu_0 \cos\theta$ ou $\operatorname{tg}\nu = \sqrt{2(V/c) + V^2/c^2}\cos\theta$. Pour chaque angle θ, la différence $\operatorname{tg}^2\mu - \operatorname{tg}^2\nu = 2(V/c)\cos\theta\,(1 - \cos\theta)$.

On voit que cette différence, qui est nulle pour $\theta = 0$ (c'est-à-dire en L_0) et pour $\theta = \pi/2$ est maximale pour $\cos\theta = 1/2$ c'est-à-dire $\theta = 2\pi/3$.

Donc, bien que $\operatorname{tg}\mu$ soit constamment *décroissante* pour θ croissant de 0 à $\pi/2$, elle décroît moins vite que $\operatorname{tg}\nu$, et la surface Σ marque une sorte de gonflement par rapport au plan, lieu de la droite AN; et le lieu du point L, sur le cylindre développé, présente la figure ci-dessous.

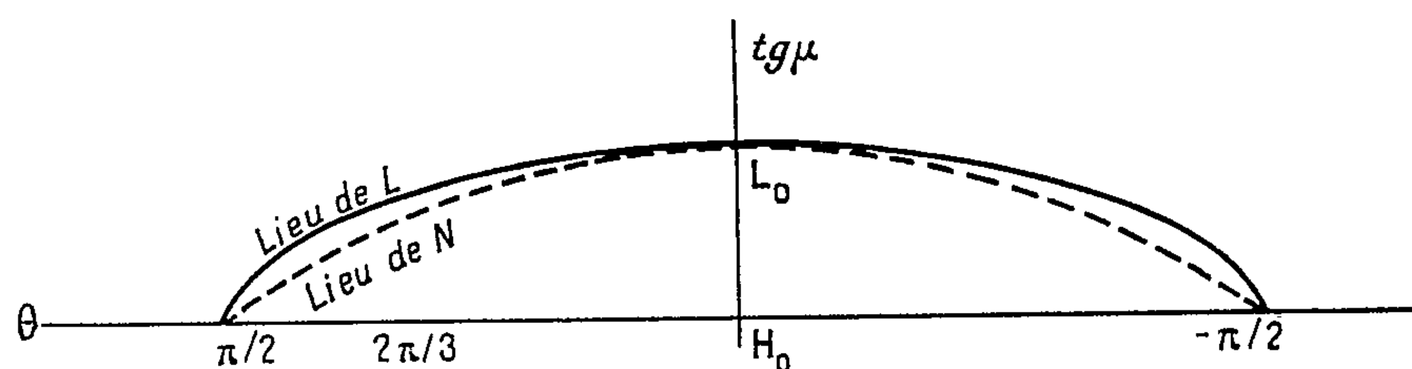


Fig. 2.

A noter que le lieu de N, qui est une sinusoïde aplatie, coupe l'axe des θ suivant l'angle μ_0, alors que le lieu de L arrive au point $\pi/2$ perpendiculairement à cet axe.

Si c est différent de c', plusieurs cas peuvent se présenter; en appelant c' (correspondant au milieu K') la plus grande de ces deux valeurs :

1° Si $c < c' - V$, il y a pour les ondes venant de K, réflexion totale dans tous les plans d'incidence autour de A, aux environs immédiats de la surface de séparation et dans un angle μ tel que $\cos\mu$ varie de la valeur $c/(c' - V)$ à la valeur $c/(c' + V')$. Il n'y a pas de réflexion totale pour les ondes venant de K'.

Un cas particulier classique est celui où $V = 0$ et où la réflexion totale se fait sous le même angle dans tous les plans d'incidence (réfraction ordinaire).

2° Si c est compris entre $c' - V$ et $c' + V$, il y a un angle de réflexion totale dans tous les plans d'incidence tels que la composante de la vitesse V dans ce plan d'incidence est positive ([2]), et aussi dans ceux où cette composante est négative mais inférieure en valeur absolue à $c' - c$. Les deux demi-droites issues de A, dans le plan de séparation, telles que en projetant V on trouve $|\nu| = c' - c$ constituent la ligne brisée qui limite, d'un

côté, la *grande* tranche de réflexion totale dans K, et de l'autre la tranche, plus petite, existant dans K'.

Ces deux tranches ne deviennent égales — et la ligne brisée qui les délimite ne devient rectiligne — que pour $c = c'$, comme on l'a vu plus haut.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) A. Metz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1615 et 250, 1960, p. 3591.

(2) Cette composante est comptée positivement si elle est dans le sens de la marche des ondes incidentes, négativement si elle est en sens contraire.

THERMOCINÉTIQUE. — *Étude expérimentale de l'influence de l'entrée d'air sur le coefficient local de convection dans un espace annulaire.* Note (*) de MM. **Henri Cordier** et **Oscar Houseaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'analyse des Mémoires relatifs à la convection de la chaleur dans les espaces annulaires fait apparaître dans les résultats expérimentaux obtenus par divers auteurs des divergences relativement importantes. MM. Ch. Bory et J. Faure (1) ont montré que ces divergences ne provenaient certainement pas, comme certains auteurs l'avaient suggéré, d'un défaut de coïncidence des axes des deux cylindres.

Nous avons constaté nous mêmes des divergences entre les résultats obtenus au cours de nos recherches avec des montages très voisins. L'examen minutieux des conditions expérimentales correspondantes nous a conduits à penser que ces divergences ne pouvaient provenir que des conditions d'entrée de l'air de refroidissement dans l'espace annulaire. Nous avons alors entrepris sur un cas particulier l'étude systématique de l'influence de l'entrée d'air.

Dispositif expérimental. — Nous rappellerons seulement l'essentiel de ce dispositif qui a été décrit en détail par ailleurs (2).

Le cylindre intérieur chauffé a un diamètre de 30 mm et débute par un « nez hémisphérique ». Le cylindre extérieur a un diamètre de 54 mm et débute par un collecteur profilé analogue à ceux qu'on utilise communément dans les souffleries aérodynamiques. Ces deux cylindres sont coaxiaux. Nous repérons leurs positions relatives par la distance d qui sépare le sommet O du nez hémisphérique du plan EE′ limitant la fin du collecteur et le début du cylindre extérieur, cette distance étant comptée positivement à droite de EE′, négativement à gauche (*fig.* 1).

Le cylindre intérieur est maintenu à une température constante grâce à une circulation interne d'eau chaude.

L'air de refroidissement est aspiré à la pression atmosphérique à l'aide d'un ventilateur disposé à la partie aval de l'espace annulaire.

Nous avons mesuré le coefficient de convection α (rapporté à la température d'entrée de l'air) en un point M situé à 24 cm du point O. Pour cela, nous avons utilisé la méthode générale qui consiste à inclure dans la paroi un élément de mesure (ici en forme de « bague ») comportant un chauffage auxiliaire indépendant (3).

Résultat des mesures. — Nous avons étudié la variation du coefficient local de convection en M, en fonction de la vitesse moyenne de débit-masse dans l'espace annulaire, pour diverses valeurs de la distance d. Les courbes de la figure 2 représentent les résultats de nos mesures. Nous y avons porté en abscisses la vitesse en mètres par seconde et en ordonnées $10^3\,\alpha$ en watts par centimètre carré et degré centigrade.

Pour analyser ces résultats, nous prendrons comme courbe de référence la courbe 3 qui correspond à $d = 0$.

On peut y distinguer trois zones :

— pour des vitesses inférieures à 10 m/s environ, le coefficient de convection est faible et croît lentement; le point M est certainement situé en régime laminaire d'écoulement;

— pour des vitesses comprises entre 10 et 30 m/s environ, le coefficient de convection croît très rapidement : le point M se trouve en régime transitoire d'écoulement;

— pour des vitesses supérieures à 30 m/s, la croissance de α devient moins rapide : le point M se trouve placé en régime turbulent d'écoulement.

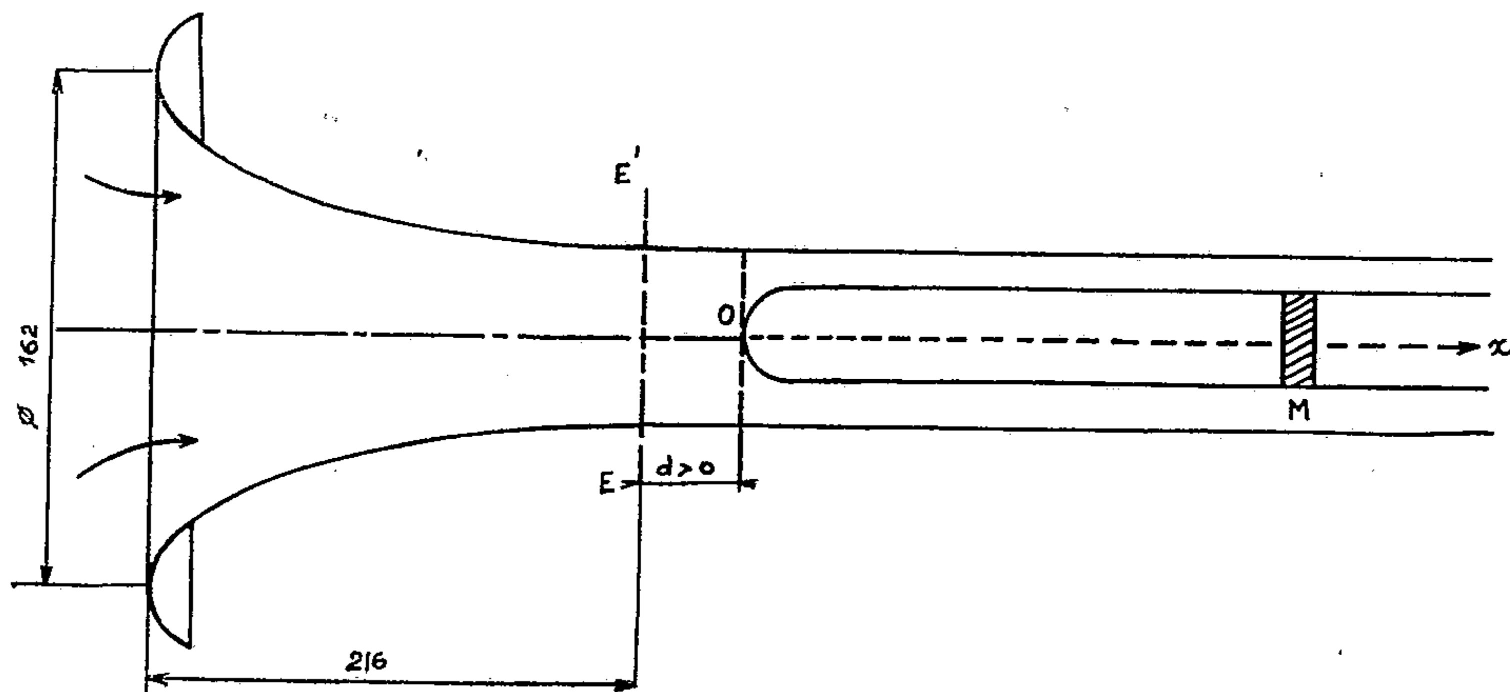


Fig. 1.

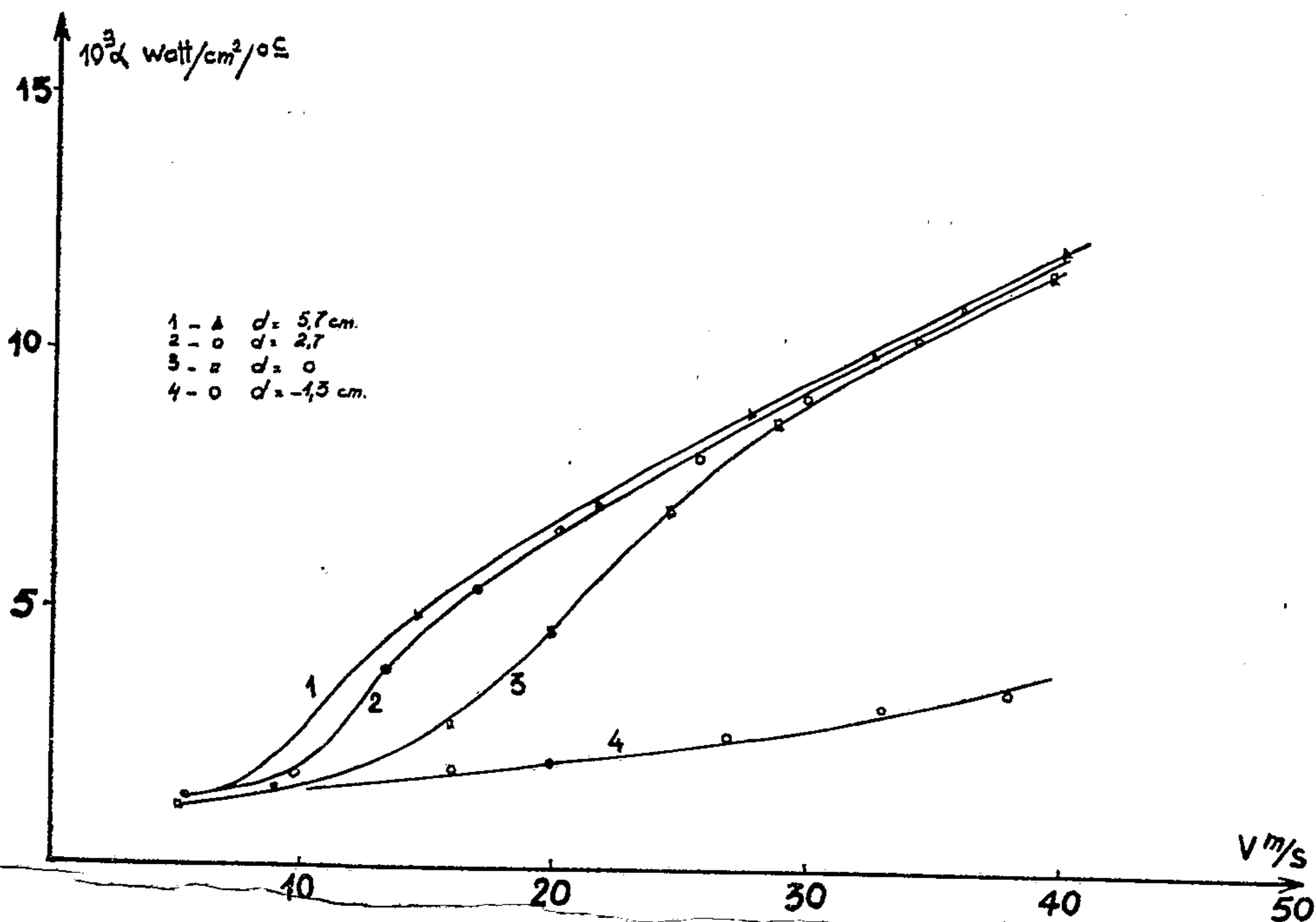


Fig. 2.

Les courbes 1 et 2 présentent le même aspect général, mais la zone des vitesses où M se trouve en régime transitoire est réduite aux limites approximatives 8 et 15 m/s. De plus, à vitesse égale, le coefficient α est d'autant plus grand que d est grand, sans toutefois que les différences soient très importantes.

Par contre, dans la courbe 4 qui correspond à une valeur de d légèrement négative, le point M se trouve encore à la vitesse de 40 m/s en régime transitoire d'écoulement; corrélativement le coefficient de convection pour cette vitesse est environ trois fois plus petit que dans les autres courbes.

L'influence que présente au début de l'écoulement dans un espace annulaire la géométrie de l'entrée d'air apparaît ainsi comme très importante.

Elle constitue très certainement une cause essentielle des divergences qu'on constate dans les résultats expérimentaux des différents auteurs.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) CH. BORY et J. FAURÉ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1617.

(2) CH. BORY et H. CORDIER, *IIe Conférence internationale des Nations Unies : Sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, 4, 1958, p. 818.

(3) H. CORDIER, *Notes techniques du Ministère de l'Air*, no 78, 1958, p. 133.

(*Laboratoire d'Études thermiques de l'École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique de Poitiers.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude des effets photovoltaïques (latéral et transversal) dans les jonctions p-n d'antimoniure d'indium.* Note (*) de MM. **Gilbert Courrier** et **Yves Marfaing**, transmise par M. Gaston Dupouy.

A cause de sa faible largeur de bande interdite, l'antimoniure d'indium présente des effets photoélectriques dans l'infrarouge moyen (2-7 μ). Nous avons étudié des jonctions *p-n* dont l'un de nous ([1]) a antérieurement décrit les propriétés électriques, en tant que détecteurs photovoltaïques utilisant l'un ou l'autre des deux effets suivants :

— l'effet transversal : l'illumination de la couche *p* est uniforme; on mesure la force électromotrice aux bornes de la jonction *p-n*;

— l'effet latéral ([2]), ([3]) (*fig.* 1) : la cellule est un bâtonnet éclairé par une raie lumineuse O qui peut se déplacer d'une extrémité à l'autre; deux contacts sont disposés sur la couche *p* superficielle en A et B. Des courants circulent dans la couche *p* de la région éclairée aux régions non éclairées; on mesure la tension V_{AB} qui en résulte et qui dépend de la position du point d'illumination. On peut montrer que, pour des jonctions redresseuses, la loi de variation est linéaire ([2]), ([3]) :

$$V_{AB} - k(x-a).$$

L'effet subsiste cependant en l'absence de redressement, par exemple dans le cas d'une jonction entre deux zones de conductivités très différentes (structures $n/n+$ ou $p/p+$). La loi s'écrit alors ([2]) :

$$V_{AB} = k' \operatorname{sh}(x-a).$$

Dispositif expérimental. — Ce dispositif comprend :

a. un cryostat démontable. La tension photovoltaïque est recueillie entre deux électrodes maintenues par pression sur deux zones préalablement dorées par électrolyse. La cellule peut être portée à une température variable (77-300° K);

b. un dispositif à vis micrométrique, assurant le déplacement des cellules à effet latéral perpendiculairement à la fente lumineuse;

c. une source de rayonnement infrarouge, pouvant être soit un filament de Nernst alimenté à courant constant, soit une source monochromatique, obtenue à partir d'un spectromètre infrarouge Perkin-Elmer;

d. un modulateur mécanique, fonctionnant à 1200 Hz;

e. une chaîne d'amplification : un préamplificateur à transistors à faible bruit suivi d'un amplificateur sélectif de bande passante 20 Hz.

Nous avons relevé dans ces conditions l'effet photovoltaïque latéral à 80° K, en fonction de la position (*fig.* 1). Le signal minimal B, observé

lorsque la raie lumineuse est à égale distance des contacts, est dû au bruit; de part et d'autre du minimum on rencontre les parties linéaires décrites par la théorie.

Sensibilité des détecteurs. — Pour l'effet transversal, nous avons défini la sensibilité de la cellule au moyen de la notion de puissance équivalente au bruit, ou PEB : c'est le flux lumineux efficace (en watts) qui produit un signal égal au bruit. Comme le bruit est une fonction de la fréquence et de la bande passante, celles-ci doivent être précisées. Si la mesure est faite pour une bande passante Δf et pour une tension efficace de signal

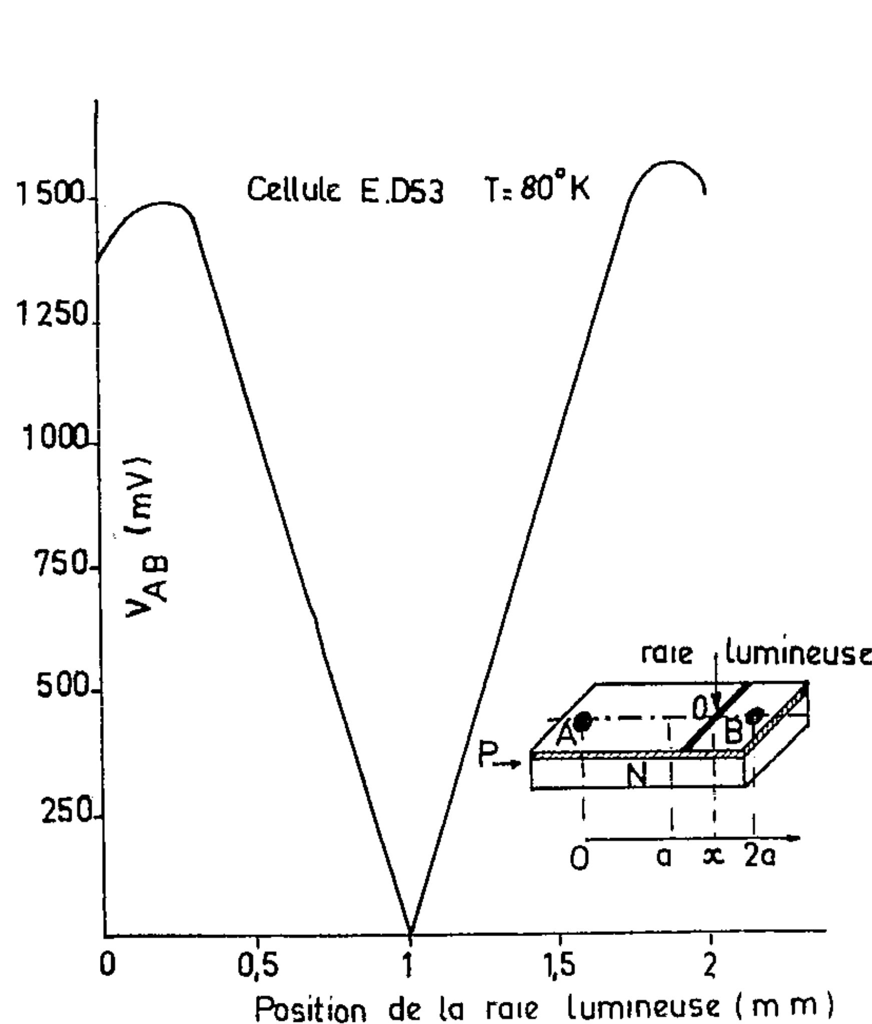


Fig. 1.

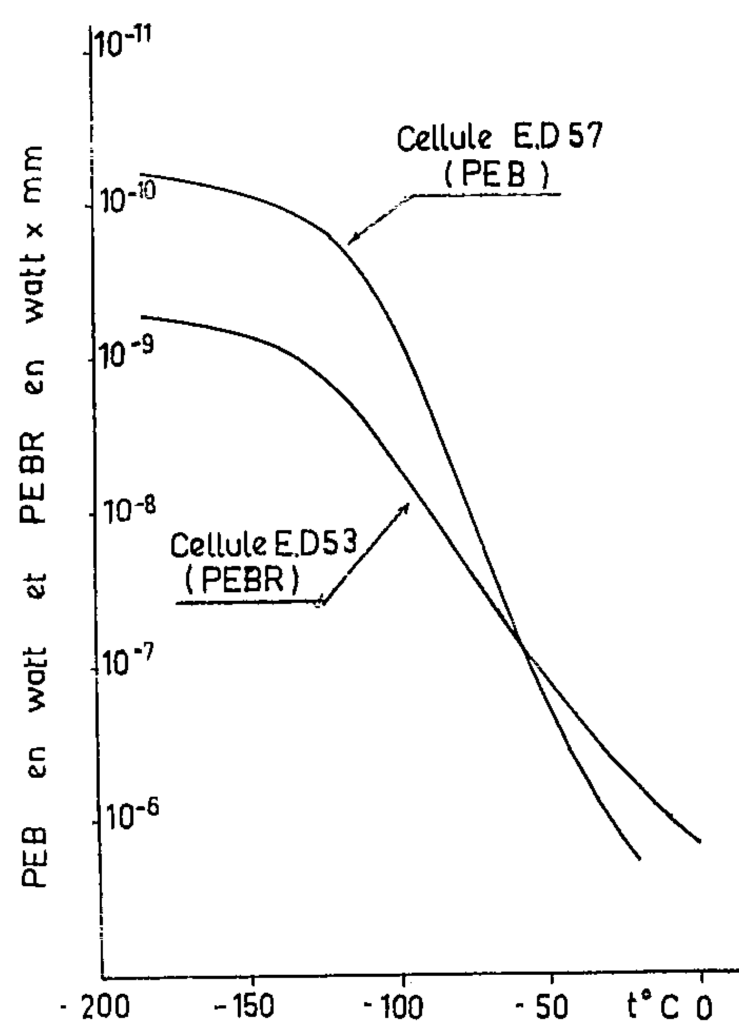


Fig. 2.

à la sortie S, supérieure à la tension efficace de bruit B, la formule donnant la PEB, ramenée à une bande passante de l'Hz, s'écrit

$$\text{PEB} = \frac{\text{PA}}{\frac{\text{S}}{\text{B}} (\Delta f)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{(watts)},$$

P est la densité d'énergie en watts par centimètre carré, A l'aire éclairée en centimètres carrés.

Pour l'effet latéral, nous avons particularisé la définition précédente, en choisissant pour S la tension recueillie lorsque la raie lumineuse se trouve à 1 mm du minimum. Cette puissance équivalente au bruit réduite, ou PEBR, s'exprime alors en watts × millimètres.

La sensibilité ainsi définie dépend de la longueur d'onde de la lumière. Pour en donner une valeur caractéristique, nous avons fait deux séries de mesures. Tout d'abord les cellules furent soumises au rayonnement du filament de Nernst dont la luminance énergétique monochromatique L_λ

avait été mesurée dans l'intervalle (λ_1, λ_2) et le rapport $(S/B)_{\lambda_1}^{\lambda_2}$ ainsi obtenu fut mesuré. Puis la courbe de sensibilité spectrale relative fut relevée en utilisant le monochromateur Perkin-Elmer. Cette courbe présente : un maximum situé à 5,5 μ, une coupure aux grandes longueurs d'onde : $\lambda_{1/2}$ = 5,8 μ, une chute de sensibilité aux courtes longueurs d'onde, causée par la recombinaison superficielle.

L'ensemble de ces résultats permet de calculer la valeur des grandeurs (PEB) et (PEBR) au maximum de sensibilité spectrale, soit à 5,5 μ. Le tableau suivant donne, pour quelques cellules, les valeurs de $(PEB)_{\lambda_{max}}$ et $(PEBR)_{\lambda_{max}}$, à la température de 80° K.

Cellules photolatérales.	PEBR (W. mm).	Cellules phototransversales	Aire éclairée (mm²).	PEB (W).
ED 571	$7{,}5.10^{-9}$	ED 57	1,75	6.10^{-11}
ED 593	1,1 »	ED 591	1,25	4,2 »
ED 53	$5{,}8.10^{-10}$	ED 592	2,8	3,9 »
		ED 62	4	5,3 »

L'effet transversal est d'un niveau comparable à celui décrit par d'autres auteurs (4), (5). Pour l'effet latéral, la puissance minimale détectable est le produit de la PEBR par l'écartement effectif des contacts; pour nos cellules ($2a \sim 2$ mm), elle est numériquement égale à la PEBR. La sensibilité de nos cellules latérales est donc moindre que celle des cellules transversales; elle pourrait la dépasser dans le cas d'une longueur $2a < 20$ mm.

Mesures en fonction de la température. — Nous avons étudié, en fonction de la température, la variation de sensibilité des effets photovoltaïques latéral et transversal. La figure 2 montre la variation des grandeurs $(PEB)_{\lambda_{max}}$ et $(PEBR)_{\lambda_{max}}$. On voit que le coefficient de température de l'effet latéral est inférieur à celui de l'effet transversal : pour les températures supérieures à — 60° environ, une cellule photolatérale de distance entre contacts égale à 2 mm devient le détecteur le plus sensible; à 0°, l'effet latéral est encore appréciable. On vérifie ainsi que l'apparition d'une tension photolatérale ne nécessite pas obligatoirement de jonctions redresseuses.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) Y. Marfaing, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3608.

(2) J. T. Wallmark, *Proc. Inst. Radio. Engrs.*, 45, 1957, p. 474.

(3) P. Gosar et A. Quilliet, *Solid State Physics in Electronics and Telecommunications*, Acad. Press., London, p. 1161-1172.

(4) M. E. Lasser, P. Cholet et E. C. Wurtz, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 468.

(5) F. F. Rieke. L. H. Devaux et A. J. Tuzzolino, *Proc. Inst. Radio. Engrs.*, 47, 1959, p. 1475.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Sur la signification physique de la formule de Kittel en résonance ferromagnétique.* Note (*) de M. **Roger Vautier**, transmise par M. Louis Néel.

On sait que c'est en introduisant dans l'équation simplifiée du mouvement de $\vec{M}$:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H},$$

les expressions des champs internes

$$h_x^i = h_x - N_x m_x,$$
$$h_y^i = h_y - N_y m_y,$$
$$H_z^i = H_z - N_z M_z,$$

que Kittel [1] obtint pour le champ de résonance, l'équation

$$(1) \qquad \frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{[H_r + (N_x - N_z) M][H_r + (N_y - N_z) M]}.$$

Cette formule est habituellement considérée comme une relation traduisant l'influence de la forme de l'échantillon sur la valeur apparente H_r du champ de résonance.

Nous pensons qu'on doit lui attribuer une signification plus profonde.

Pour faciliter l'exposé, nous considérons d'abord un échantillon pour lequel $N_x = N_y = N$. Alors

$$(2) \qquad \frac{\omega}{\gamma} = H_r + (N - N_z) M.$$

A notre avis, le membre de droite de l'équation (2) représente réellement le « champ directeur efficace » vu par les moments magnétiques élémentaires, c'est-à-dire le champ continu équivalent à l'ensemble des couples considérés (champ appliqué et anisotropie de forme).

En effet, si formellement, la quantité $N\vec{m}$ peut être retranchée du champ haute fréquence $\vec{h}$, elle doit en être distinguée par sa nature et par ses effets. Le champ alternatif $\vec{h}$ est un champ appliqué, c'est une fonction du temps connue *a priori* et indépendante de $\vec{m}$. Au contraire, la quantité $-N\vec{m}$ est uniquement fonction de $\vec{m}$. Elle produit un couple de rappel proportionnel à l'écart de M par rapport à sa position d'équilibre. On peut donc la considérer comme produisant un couple de rappel élastique. Son action est exactement équivalente à celle d'un champ magnétique dirigé suivant $\overrightarrow{OZ}$. Essentiellement, la présence du terme $-N\vec{m}$ se traduit par une modification de la fréquence propre du mouvement de précession gyromagnétique. C'est ce qui est d'ailleurs bien mis en évidence par la relation (2).

Autrement dit, le terme $-N\vec{m}$ ne doit pas être considéré comme équivalent à une modification du champ haute fréquence, mais plutôt comme produisant une augmentation du champ directeur, augmentation égale à $+$ NM.

Il serait donc plus conforme à l'essence des phénomènes de remplacer les valeurs habituelles des composantes des champs magnétiques

$$h_x - N\,m_x, \qquad h_y - N\,m_y, \qquad H_z - N_z M_z,$$

par les valeurs

$$h_x, \quad h_y, \quad H_z + (N - N_z)\,M,$$

car si l'on tient compte de l'existence des champs démagnétisants haute fréquence dans l'évaluation du champ directeur efficace, on ne doit plus les faire intervenir dans l'évaluation haute fréquence. Cela revient à dire que si l'on considère par analogie l'équation d'un oscillateur classique

$$m x'' + \beta x' + \alpha x = F \sin \omega t,$$

les termes correspondant aux champs démagnétisants haute fréquence doivent être inclus dans le terme αx, et non dans le terme d'entretien $F \sin \omega t$. C'est d'ailleurs ce qu'on est obligé de faire pour résoudre l'équation du mouvement de $\vec{M}$.

Dans le cas où les coefficients N_x et N_y sont différents, la représentation est un peu plus compliquée. Les couples de rappel correspondants ne peuvent pas être représentés par un champ fictif unique dirigé suivant $\overrightarrow{OZ}$, si l'on veut représenter les détails du mouvement. Pour tenir compte des couples de rappel différents dans les plans yOz et xOz, on doit utiliser deux valeurs de champ respectivement égales à $H_z + (N_x - N_z)M$ et $H_z + (N_y - N_z)M$.

La fréquence propre du mouvement ou fréquence de résonance est alors donnée par la relation (1). On reconnaît encore que l'action essentielle des champs démagnétisants $-N_x m_x$ et $-N_y m_y$ est de modifier la période propre du mouvement de précession.

Dans cette conception, il est évident qu'il n'y a plus lieu de distinguer une perméabilité apparente et une perméabilité intrinsèque. La seule perméabilité ayant une signification réelle est celle évaluée par rapport au champ appliqué $\vec{h}$, c'est-à-dire la soi-disant perméabilité apparente.

On obtient ainsi une théorie tout à fait cohérente pour la résonance ferromagnétique puisque le maximum de μ'' correspond effectivement au maximum d'énergie absorbée par le système et se produit pour la valeur du champ directeur donnée par la relation de Kittel. Au contraire, la manière de voir habituelle, qui conduit à utiliser le concept de perméabilité intrinsèque, fournit pour le champ de résonance, lorsqu'on considère les composantes de cette perméabilité intrinsèque, des valeurs tout à fait

aberrantes [2]. En effet, en régime permanent, c'est-à-dire l'amplitude du mouvement étant constante, la valeur moyenne du travail produit par une force élastique ou un couple élastique, tel qu'un champ démagnétisant, est obligatoirement nulle. Par conséquent, l'énergie absorbée, qu'on la considère fournie par le champ haute fréquence non perturbé, ou par le champ haute fréquence interne, doit être maximale pour la même valeur du champ directeur. Que le maximum de μ'' intrinsèque ne corresponde pas au maximum d'énergie absorbée prouve que la notion habituelle de perméabilité intrinsèque est incorrecte. Cette conclusion reste valable, même si l'on tient compte, comme on doit le faire en toute rigueur, du fait que le champ haute fréquence interne ne reste pas constant, mais varie avec m.

Mais nous ne prétendons pas que la perméabilité apparente observée ait la valeur d'une perméabilité intrinsèque, c'est-à-dire soit indépendante de la forme de l'échantillon et caractéristique uniquement de sa substance.

En effet, nous avons déjà dit [2] que la diminution d'énergie de l'onde incidente qu'on mesure n'est pas tout entière dissipée dans l'échantillon lui-même, mais qu'une partie est rayonnée. L'évaluation d'une perméabilité intrinsèque nécessiterait le calcul préalable de cette énergie rayonnée.

De plus, l'expérience montre que l'énergie dissipée dans le matériau fait intervenir de nombreux phénomènes qui contribuent à l'élargissement de la raie de résonance, et qui sont plus ou moins liés à la forme de l'échantillon et à son état de surface.

Il doit être bien entendu que les facteurs démagnétisants représentant les forces dipôle-dipôle qui s'exercent à grande distance, la représentation ci-dessus n'est valable que dans la mesure où les facteurs démagnétisants représentent ces forces de façon correcte, c'est-à-dire dans les cas où l'aimantation est pratiquement uniforme dans tout le volume de l'échantillon, ce qui exige que les dimensions de l'échantillon soient petites vis-à-vis de la longueur d'onde des phénomènes.

Les considérations ci-dessus s'étendent immédiatement à la représentation de l'anisotropie cristalline. Kittel a proposé, soit l'utilisation de facteurs fictifs de désaimantation N_x^K et N_y^K, soit, quand la symétrie le permet, l'utilisation d'un champ fictif H_z^K, ces grandeurs fictives s'ajoutant aux grandeurs réelles. Il est encore plus évident dans ce cas que les facteurs démagnétisants fictifs jouent le rôle de couples de rappel élastiques supplémentaires qui modifient la période du mouvement naturel de précession.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) C. KITTEL, *Phys. Rev.*, 73, n° 2, 1948, p. 155.

(2) R. VAUTIER et A.-J. BERTEAUD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2527.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Surstructure d'orientation créée par irradiation aux neutrons sous champ magnétique sur l'alliage* Fe-Ni (50-50 %). Note (*) de MM. **Jean Paulevé** et **Daniel Dautreppe**, transmise par M. Louis Néel.

Un échantillon de Fe-Ni (50-50 %) bombardé aux neutrons rapides sous un champ magnétique de 2 500 Oe, présentait une anisotropie uniaxiale dont l'énergie était de 9 000 ergs/cm³. L'évolution de la surstructure par un recuit sous champ magnétique est étudiée.

Des échantillons ellipsoïdaux Fe-Ni (50-50 %) irradiés à 25° C dans la pile piscine « Mélusine » sous un champ magnétique de 2 500 Oe, avec des doses diverses présentaient une forte anisotropie magnétique uniaxiale. Les énergies d'anisotropie mesurées (*fig.* 1) à l'aide d'une balance de torsion, sont nettement supérieures à celles obtenues par un traitement thermique sous champ [1].

Après irradiation, l'anisotropie croît à une vitesse notable, même à température ordinaire, sous un champ magnétique parallèle au champ appliqué pendant l'irradiation, elle décroît s'il est perpendiculaire. Il s'agit donc d'un processus analogue à celui de l'établissement d'une surstructure par recuit thermique, mais considérablement accéléré par la présence des défauts créés par l'irradiation.

D'après les théories de Néel [2] et Taniguchi [3] et les mesures de Ferguson [1] l'énergie d'anisotropie à l'équilibre thermique, à la température T, pour un alliage Fe-Ni (50-50 %) pourrait s'écrire

$$E_\infty(T) = 34\,000\,\frac{T_c - T}{T}\quad \text{ergs/cm}^3,$$

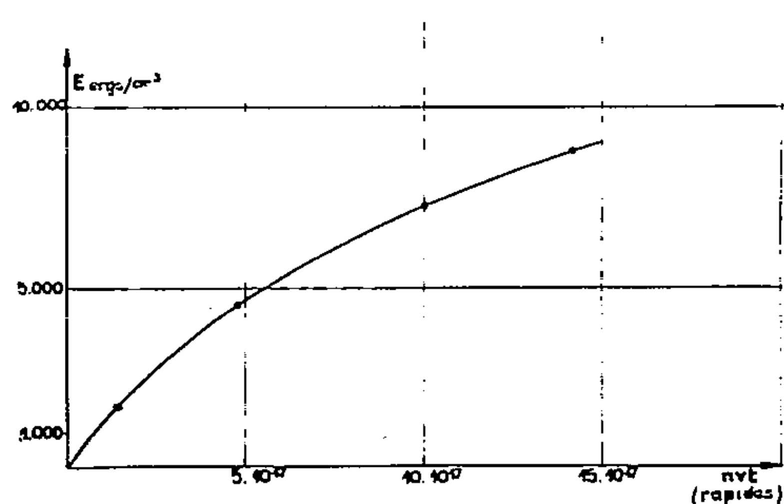
avec T_c, température de Curie.

Si l'anisotropie obtenue par irradiation est bien due à une surstructure d'orientation des atomes de fer et de nickel, au sens de L. Néel, les recuits sous champ à une température T, après irradiation doivent faire croître l'énergie d'anisotropie E de l'échantillon si $E < E_\infty(T)$ et la faire décroître si $E < E_\infty(T)$. Des recuits successifs à des températures rapprochées permettent ainsi de déterminer une température T où $E = E_\infty(T)$.

Le point ainsi déterminé se place de façon satisfaisante sur la courbe théorique (*fig.* 2) apportant ainsi un argument à la formation d'une surstructure du type habituel. C'est la basse température d'irradiation qui explique la valeur considérable de l'énergie d'anisotropie. Ces résultats sont en accord également avec l'interprétation de Dienes et Damask sur l'accroissement de l'ordre à courte distance induit par l'irradiation dans α-Cu Zn [4].

L'étude systématique de deux recuits isothermes avec champ magnétique parallèle au champ d'irradiation nous a donné les courbes de la figure 3, où $\Delta E = E - E_0$ avec E_0, énergie d'anisotropie après irradiation; ΔE suit une loi logarithmique.

Admettons que la diffusion s'effectue par l'intermédiaire des lacunes, et supposons que le temps de relaxation τ, associé à la réorientation des



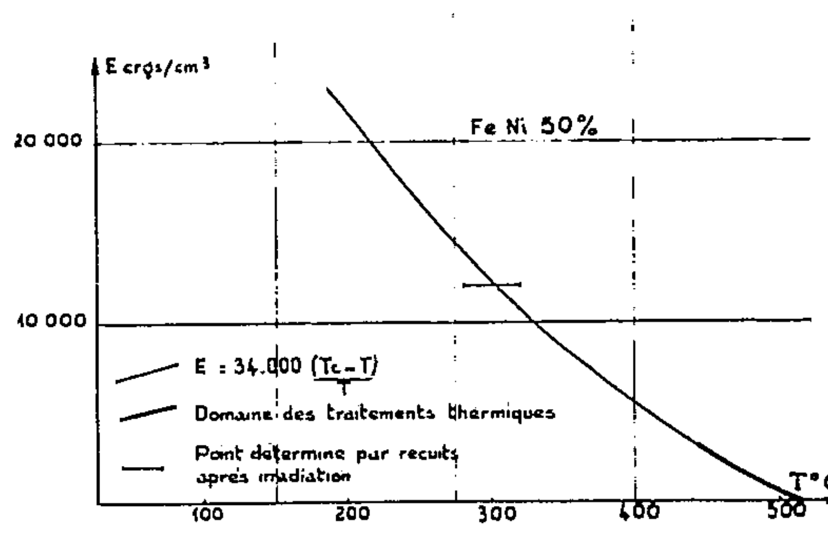


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Énergie d'anisotropie en fonction de la dose en neutrons rapides.

Fig. 2. — Courbe théorique de Néel et point expérimental.

paires d'atomes proches voisins, s'écrive sous la même forme que dans la réorientation par contrainte ([5]) :

$$\tau^{-1} = c z \alpha \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right),$$

avec

z, nombre de proches voisins;
ν, fréquence de vibration atomique;
ΔS, entropie d'activation;
α, constante numérique;
c, concentration de lacunes;
ΔW, énergie d'activation associée au point selle.

Admettons également comme le font Bragg et Williams ([6]) dans la théorie sur l'approche à l'équilibre dans les transitions ordre-désordre, que la vitesse d'approche est directement proportionnelle à la différence entre l'état d'ordre actuel et l'état d'équilibre.

On posera donc

$$\frac{dE}{dt} = (E_\infty - E)\tau^{-1}. \tag{1}$$

Dans le cas d'une surstructure établie par un traitement thermique sous champ, τ est constant car la concentration de lacunes a sa valeur d'équilibre à la température T du traitement et l'on a ainsi une loi exponentielle d'établissement de l'équilibre qui est bien vérifiée expérimentalement sur les fer-nickel ([1]). Dans le cas présent nous devons considérer que c dépend du temps. Pour obtenir une loi logarithmique avec l'équation (1),

il est nécessaire d'admettre que l'évolution de la concentration des lacunes est régie par une réaction du second ordre au sens d'Eyring (7) :

$$\frac{dc}{dt} = -\text{A}\exp\left(-\frac{\Delta\text{W}}{k\text{T}}\right)c^2,$$

ce qui donne pour l'énergie de surstructure :

$$\frac{\text{E}_\infty - \text{E}}{\text{E}_\infty - \text{E}_0} = (c_0 at + 1)^{-\frac{b}{a}}, \qquad \text{avec} \quad a = \text{A}\exp\left(-\frac{\Delta\text{W}}{k\text{T}}\right), \qquad b = (\tau c)^{-1}$$

et c_0, concentration avant recuit tant que $\Delta\text{E}/(\text{E}_\infty - \text{E}_0) \ll 1$, on trouve

$$\frac{\Delta\text{E}}{\text{E}_\infty - \text{E}_0} = \frac{b}{a}\,\text{Log}\,(c_0 at + 1).$$

Cette formule est bien vérifiée par l'expérience comme on peut le voir

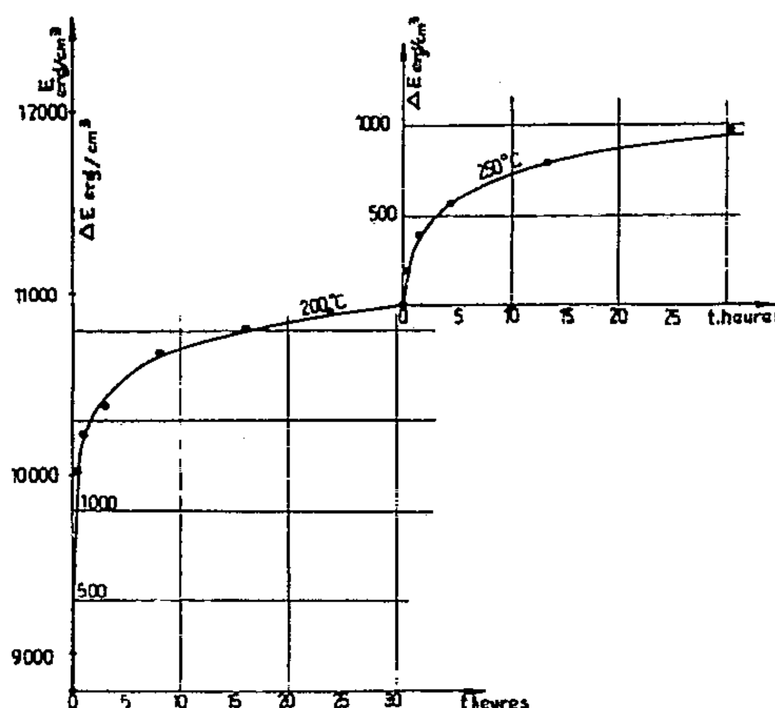


Fig. 3. — Évolution de l'énergie de surstructure après irradiation.

sur la figure 3, où est représentée la courbe théorique et les points expérimentaux. Cette réaction du second ordre semblerait indiquer une tendance des lacunes à s'agglomérer. Des expériences complémentaires sont en cours pour préciser les résultats précédents.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) E. T. Fergusson, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2363.
(2) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 225.
(3) S. Taniguchi, *Sc. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A 7, 1955, p. 269.
(4) G. J. Dienes et Damask, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1713.
(5) A. S. Nowick et R. J. Sladek, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 131.
(6) W. L. Bragg et E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, 145, 1934, p. 699.
(7) H. Eyring, *The theory of rate processes*, New-York, 1941.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

MAGNÉTISME — *Variation du facteur g et de la largeur* ΔH_a *de la courbe d'absorption du grenat d'yttrium substitué avec de l'aluminium.* Note (*) de MM. **André-Jean Berteaud**, **Gérard Villers** et **Jean Loriers**, transmise par M. Louis Néel.

L'influence sur g et ΔH_a de la substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} dans le grenat d'yttrium est indiquée. On obtient de faibles ΔH_a pour des teneurs en aluminium élevées, bien que la porosité soit encore importante. On observe à 80° K un minimum de ΔH_a en fonction de la teneur en aluminium.

A la suite des résultats obtenus dans des travaux précédents (1) nous avons procédé à une étude approfondie de l'influence sur g et ΔH_a de la substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} dans le grenat d'yttrium. Les composés étudiés correspondent à la formule moléculaire $(5 - x)$ Fe_2O_3, x Al_2O_3, 3 Y_2O_3.

Les matériaux ont tous été préparés par coprécipitation, puis traités ou recuits en atmosphère d'oxygène pendant 4 h. Pour la teneur $x = 1{,}5$ exceptée et jusqu'à 1 400° C inclus, le traitement est fait à des températures variant de 1 250 à 1 400° C. Les échantillons traités à 1 350° C ont été ensuite recuits à 1 450° C. Pour la teneur correspondant à $x = 0{,}75$, deux recuits successifs à 1 450° C ont été effectués. Enfin pour la teneur correspondant à $x = 1{,}5$, les échantillons ont été frittés à 1 350° C puis successivement recuits à 1 400 et 1 450° C.

A titre d'exemple, la figure 1 rend compte des variations de la densité relative (rapport de la densité apparente à la densité théorique) en fonction des traitements précédents pour les teneurs $x = 0$, 0,3 et 1,5. On constate qu'il devient plus difficile d'obtenir des densités relatives élevées, donc des porosités faibles, lorsque la teneur en aluminium augmente. Pour $x = 1{,}5$, nous n'avons pu obtenir une porosité inférieure à 0,15, même en augmentant la température de traitement jusqu'à 1 480° C. D'autres études sont d'ailleurs prévues dans ce domaine.

La figure 2 montre les variations du facteur g apparent en fonction de la teneur en Al^{3+} pour des matériaux de densité voisine. Il est à noter que dans ce cas de substitution nous n'avons pas observé de variation de g avec le diamètre des échantillons. Nous donnons également, à titre de comparaison, les courbes de variation de g dans le cas de substitution par le chrome. Ces derniers résultats ont été obtenus en tenant compte des variations de g avec le diamètre a des échantillons. La plage de variation de a étant assez faible, nous avons déjà indiqué (2) qu'il nous semblait difficile d'opter soit pour une loi de variation en a^2, soit pour une loi en a.

On note (*fig.* 2) une légère diminution de g lorsque la teneur en aluminium croît alors que la substitution de chrome augmente g, quelle que soit la loi de variation en fonction de a. Des variations similaires ont été observées en substituant ces mêmes métaux au fer dans le grenat d'erbium (3).

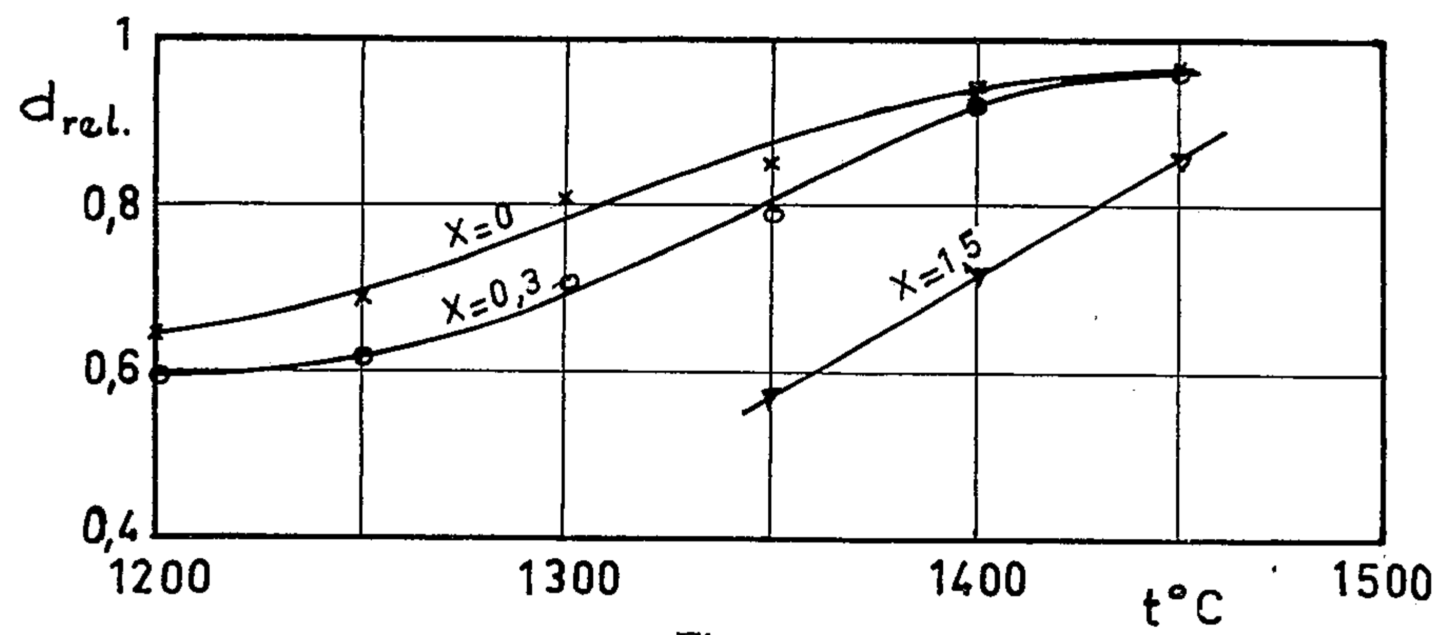


Fig. 1.

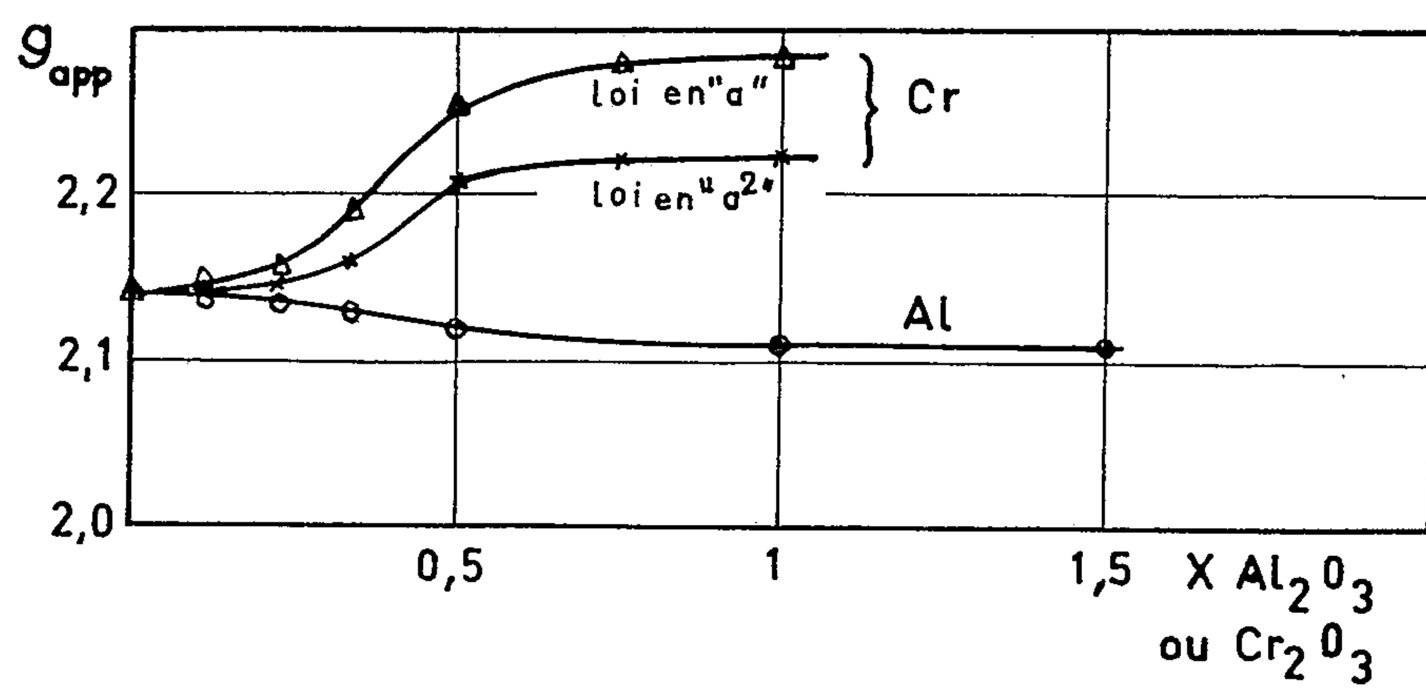


Fig. 2.

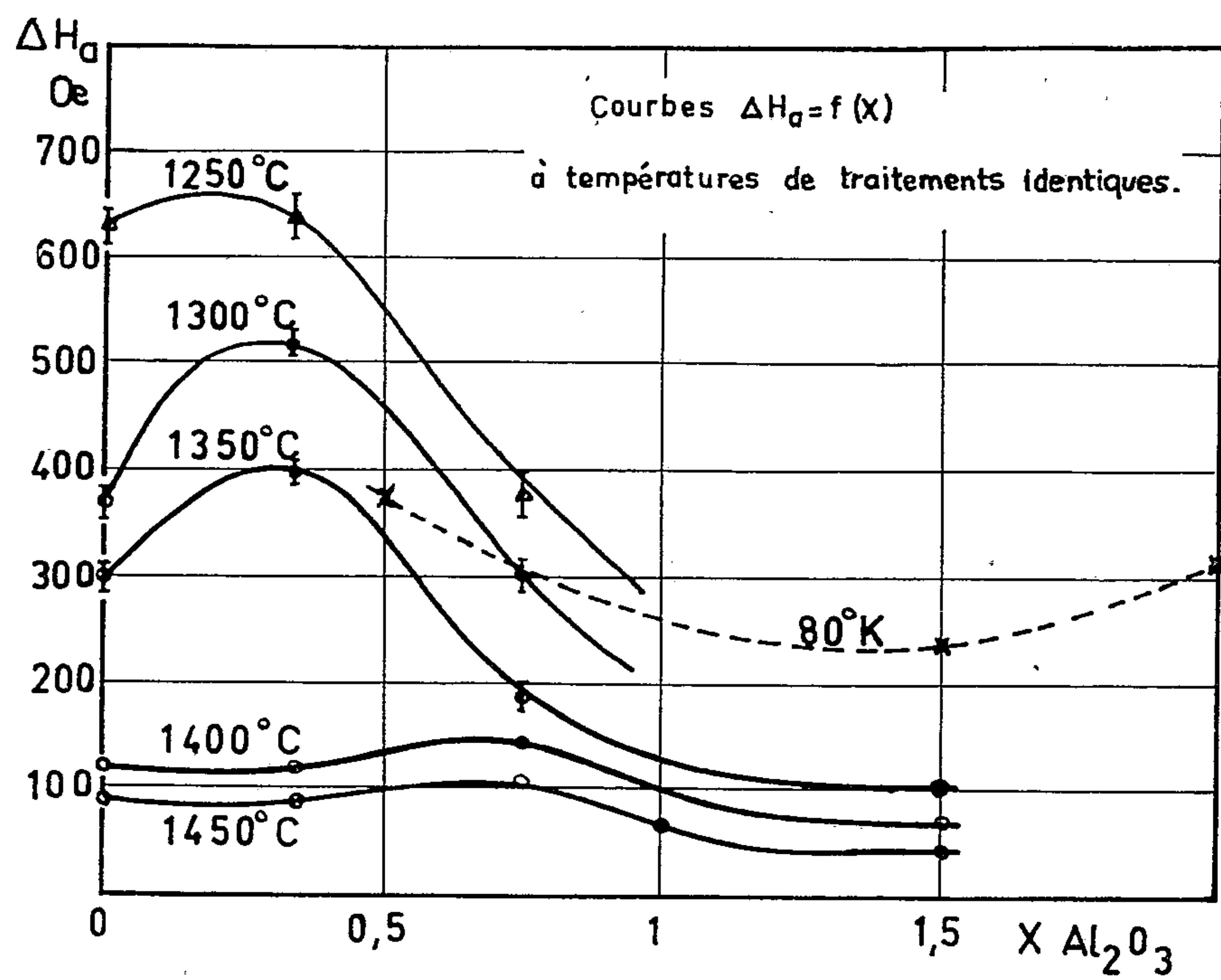


Fig. 3.

La figure 3 rend compte des variations de la largeur ΔH_a de la courbe de résonance en fonction de la teneur en aluminium, pour les différentes températures de traitement. On note qu'après passage par un maximum dont l'abscisse varie légèrement avec la température de traitement, ΔH_a décroît en fonction de x. Pour $x > 1,5$, le matériau n'est plus ferrimagnétique à la température ordinaire. Par contre, en opérant à la température de l'azote liquide, il est possible de construire $\Delta H_a = f(x)$ pour des teneurs $x > 1,5$. Nous avons donc mesuré, à cette température, le ΔH_a des échantillons traités à 1 350° C pour des teneurs allant jusqu'à $x = 2$. Les résultats sont représentés par la courbe 80° K de la figure 3.

On remarque que :

1° les valeurs de ΔH_a observées sont plus grandes à la température de l'azote liquide (courbe 80° K) qu'à la température ordinaire (courbe 1 350° C). Ce résultat correspond qualitativement à ceux prévus par certains auteurs ([4]) selon lesquels ΔH_a serait une fonction linéaire de $\sqrt{M}$, M représentant l'aimantation à saturation qui varie avec la température dans le même sens que ΔH_a.

2° à la température de mesure de 80° K, la courbe $\Delta H_a = f(x)$ présente un minimum pour x un peu inférieur à 1,5. La diminution continue de M en fonction de x ([5]) n'explique donc pas complètement, dans ce cas, la diminution de ΔH_a.

(*) Séance du 30 mai 1960.

([1]) R. Vautier et A.-J. Berteaud, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1812.
([2]) R. Vautier et A.-J. Berteaud, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1322.
([3]) A.-J. Berteaud, *Thèse*, Paris, 1960.
([4]) A. M. Clogston, H. Suhl, L. R. Walker et P. W. Anderson, *Phys. Chem. Solids*, 1, 1956, p. 129-136.
([5]) G. Villers et J. Loriers, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2033.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Orientation mutuelle de cristaux uniques lamellaires d'or.* Note (*) de M. MARCEL GILLET, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'épitaxie de l'argent sur la molybdénite chauffée à 300° C permet d'obtenir un support pour l'orientation parallèle de l'or. Les feuilles d'or de 200 Å d'épaisseur moyenne, monocristallines : (111) parallèle à la surface, s'orientent mutuellement par sédimentation.

Les films d'or orientés ont été préparés par condensation d'or sur un film d'argent monocristallin. Ce dernier est obtenu par condensation d'argent sur un mince clivage de molybdénite naturelle. Ces dépôts d'argent sur molybdénite chauffée à 300° C présentent d'abord, pour une épaisseur moyenne inférieure à 200 Å environ, deux orientations et une légère désorientation azimutale.

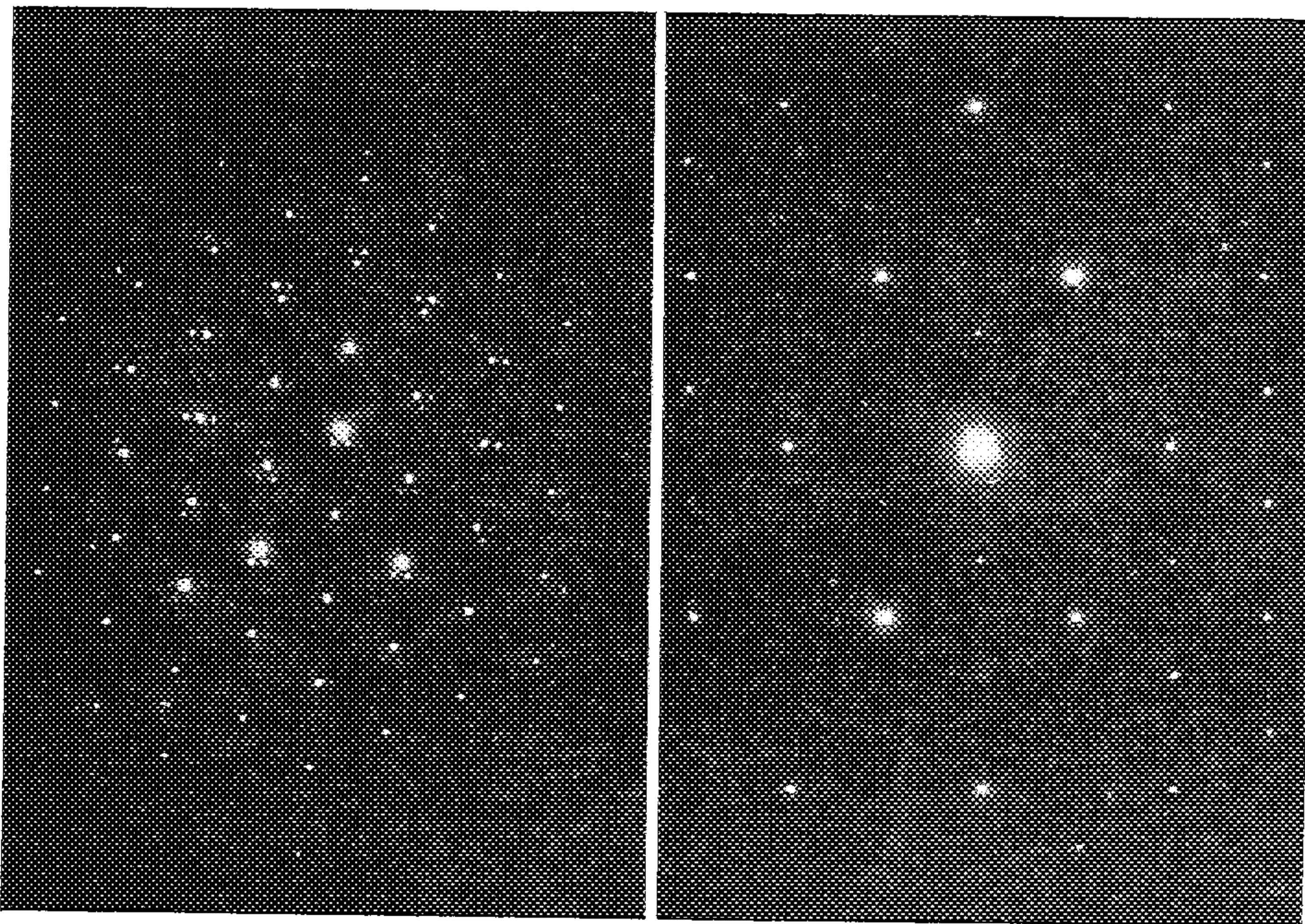


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Diffraction (100 kV) d'une couche d'argent sur molybdénite, épaisseur moyenne de la couche d'argent : 200 Å. Les points supplémentaires sont dus à la double diffraction.

Fig. 2. — Diffraction (100 kV) d'une couche d'or; épaisseur moyenne : 200 Å.

1re orientation : $[111]\,Ag // [0001]\,MoS_2$ et $[2\bar{2}0]\,Ag // [2\bar{1}\bar{1}0]\,MoS_2$;

2e orientation : $[1\bar{1}2]\,Ag // [0001]\,MoS_2$ et $[1\bar{1}\bar{1}]\,Ag // [0\bar{1}10]\,MoS_2$.

Quand l'épaisseur moyenne atteint 200 Å on n'observe plus que la première orientation : [111]Ag est parallèle au faisceau électronique (*fig.* 1). L'examen en microscopie électronique révèle alors une couche uniforme très appropriée à une condensation épitaxique de l'or [1]. Cette condensation

comme la précédente est faite dans un vide de 10^{-4} mm Hg, le support étant maintenu à la température voulue grâce à une platine chauffante. La température du support doit être ramenée lentement à la température ambiante pour éviter des déformations importantes du film. L'ensemble molybdénite, argent et or, est soumis à l'action de l'acide nitrique qui attaque l'argent et libère le film d'or. Ce dernier après lavage est examiné par diffraction électronique (*fig.* 2) : le film est orienté suivant (111) parallèle à la surface et uniforme sur des étendues qui atteignent 1 mm².

Ces lamelles monocristallines sont placées sur une grille. Par diffraction électronique on observe un nombre limité de diagrammes du type de ceux

Fig. 3.

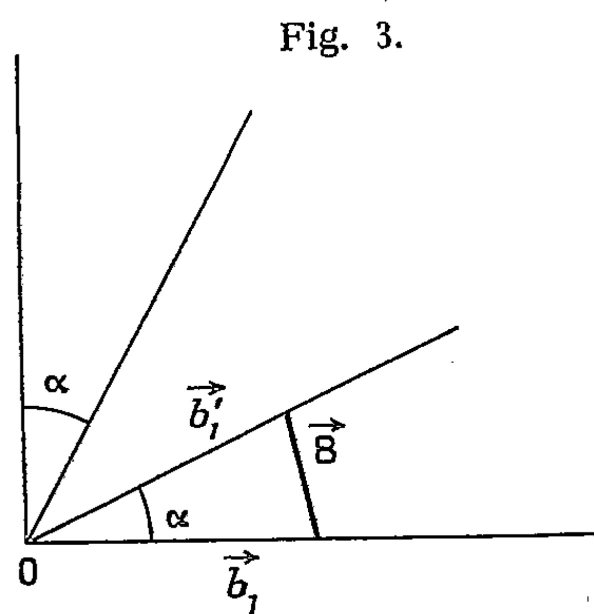




Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Diffraction (100 kV) groupement rotationnel de deux feuilles d'or monocristallines : 27° 48'.

Fig. 5. — Diffraction (100 kV) groupement rotationnel de deux feuilles d'or monocristallines : 21° 48'.

qui avaient été obtenus avec le mica ([2]), ([3]), avec la molybdénite ([4]), ([5]). Ces diagrammes sont dus à des diffractions successives par deux couches identiques superposées ayant subi l'une par rapport à l'autre une rotation bien déterminée. Ces diagrammes peuvent aussi bien être obtenus par un glissement lors d'une déformation mécanique d'un cristal unique comme l'a signalé et étudié Wilman ([6]) sous le nom de « glissement rotationnel » que par superposition de deux lamelles distinctes comme dans le cas de notre expérience. Cette superposition se fait alors avec une orientation bien déterminée. Il faut donc distinguer à côté du « glissement rotationnel » la possibilité de groupement rotationnel sans glissement qui se produit spontanément lorsque deux cristaux lamellaires sont superposés.

Comme dans le cas des glissements rotationnels, nous pouvons trouver une coïncidence de deux nœuds, mais en raison de la grandeur de la maille, les points de coïncidence sont rarement visibles dans les limites du diagramme. L'ensemble des points supplémentaires dus à la double diffraction forment un réseau hexagonal dont le vecteur réciproque est $\vec{B}_1 = \vec{b}_1 - \vec{b}'_1$, si l'on désigne par $\vec{b}_1$ et $\vec{b}'_1$ les vecteurs réciproques des deux réseaux normaux. On montre que, α étant l'angle de rotation, on a (*fig.* 3)

$$\mathrm{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{|(\vec{b}_1 - \vec{b}'_1)|}{|(b_1 + b'_1)|} = \frac{m}{n\sqrt{3}},$$

où m et n sont des nombres entiers désignant les coordonnées des points de coïncidence ([2]).

Jusqu'à maintenant nous avons observé pour l'or avec une netteté particulière, les rotations suivantes :

$\mathrm{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{5\sqrt{3}}$, $\alpha = 21°48'$ (*fig.* 5); $\mathrm{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{2}{4\sqrt{3}}$, $\alpha = 27°48'$ (*fig.* 4);

$\mathrm{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{5\sqrt{3}}$, $\alpha = 13°10'$; $\mathrm{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{9\sqrt{3}}$, $\alpha = 7°20'$; $\mathrm{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{11\sqrt{3}}$, $\alpha = 6°02'$.

On peut observer des groupements rotationnels de trois couches. En ce cas, on peut considérer que les deux couches extrêmes sont orientées par la couche intermédiaire. Nous avons obtenu ainsi, entre autres, des groupements avec deux rotations de 7°20′ et des groupements avec des rotations de 6°02′ et 27°48′.

Toutes les rotations que nous avons obtenues, aussi bien pour des doublets que pour des triplets, ont été obtenues avec la molybdénite dans l'étude des glissements rotationnels.

(*) Séance du 30 mai 1960.

([1]) PASHLEY, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 317.

([2]) R. ZOUCKERMANN et R. CARTRAUD, *J. Phys.*, 21, 1960, p. 73.

([3]) O. RANG, *Z. Phys.*, 152, 1958, p. 194.

([4]) J. STABENOW, *Naturwiss.*, 360, 1957, p. 12.

([5]) J. STABENOW, *Z. Krist.*, 112, 1959, p. 289.

([6]) H. WILMAN, *Proc. Phys. Soc.*, 64, 1951, p. 329.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur un moteur universel alimenté par thyratrons.* Note (*) de MM. **Jean Coulon**, **Jean Meric** et **Michel Serayssol**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs donnent les particularités d'un moteur à cage magnétique, qui peut être alimenté à vitesse variable en courants continus ou alternatifs, permettant l'inversion du sens de marche et fonctionnant à couple constant.

Considérons (*fig.* 1) un rotor constitué par un cylindre non magnétique comportant quatre barreaux en fer doux. Les barreaux peuvent fermer (à l'entrefer près) les six circuits magnétiques de culasses disposées à $\pi/3$ les unes des autres. Les bobines correspondant aux culasses 11′, 22′, 33′ sont reliées en série.

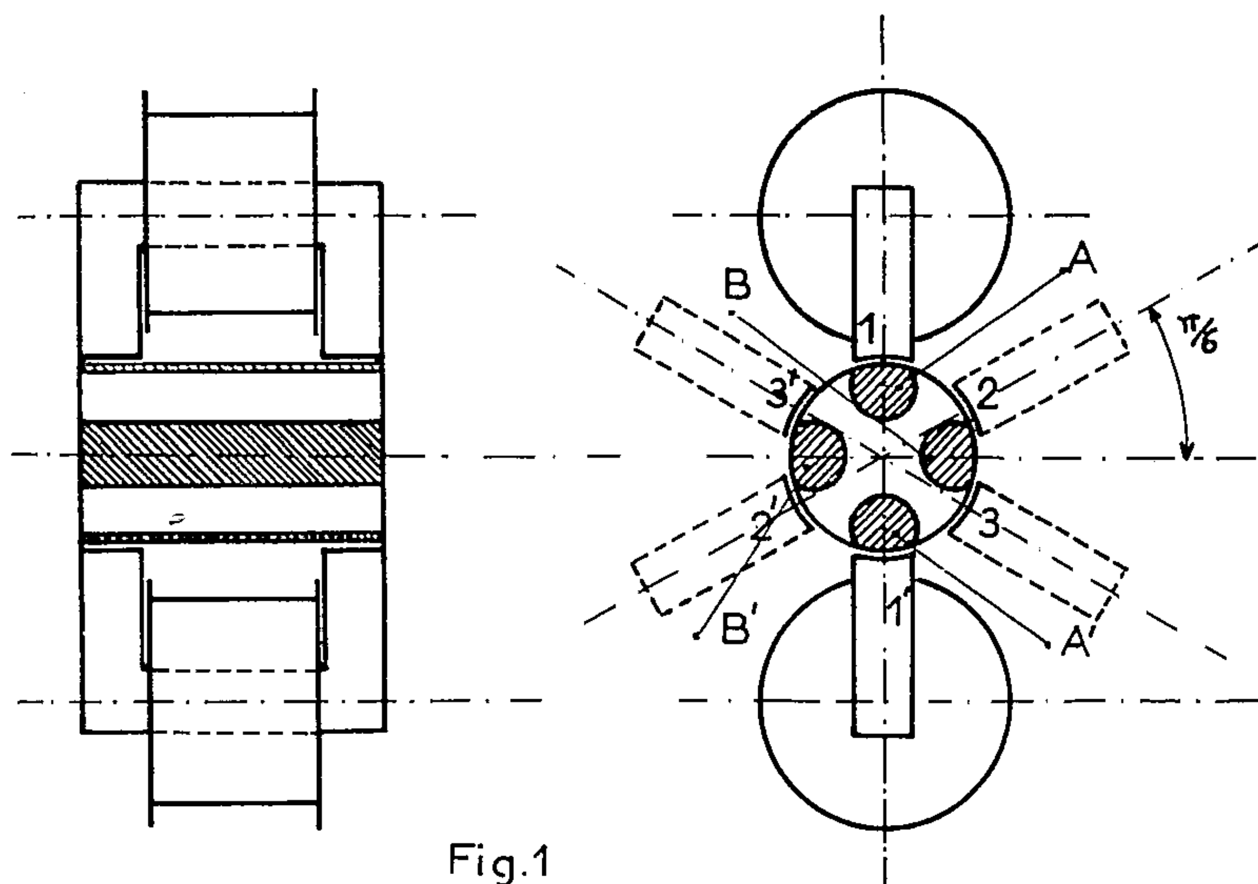


Fig. 1

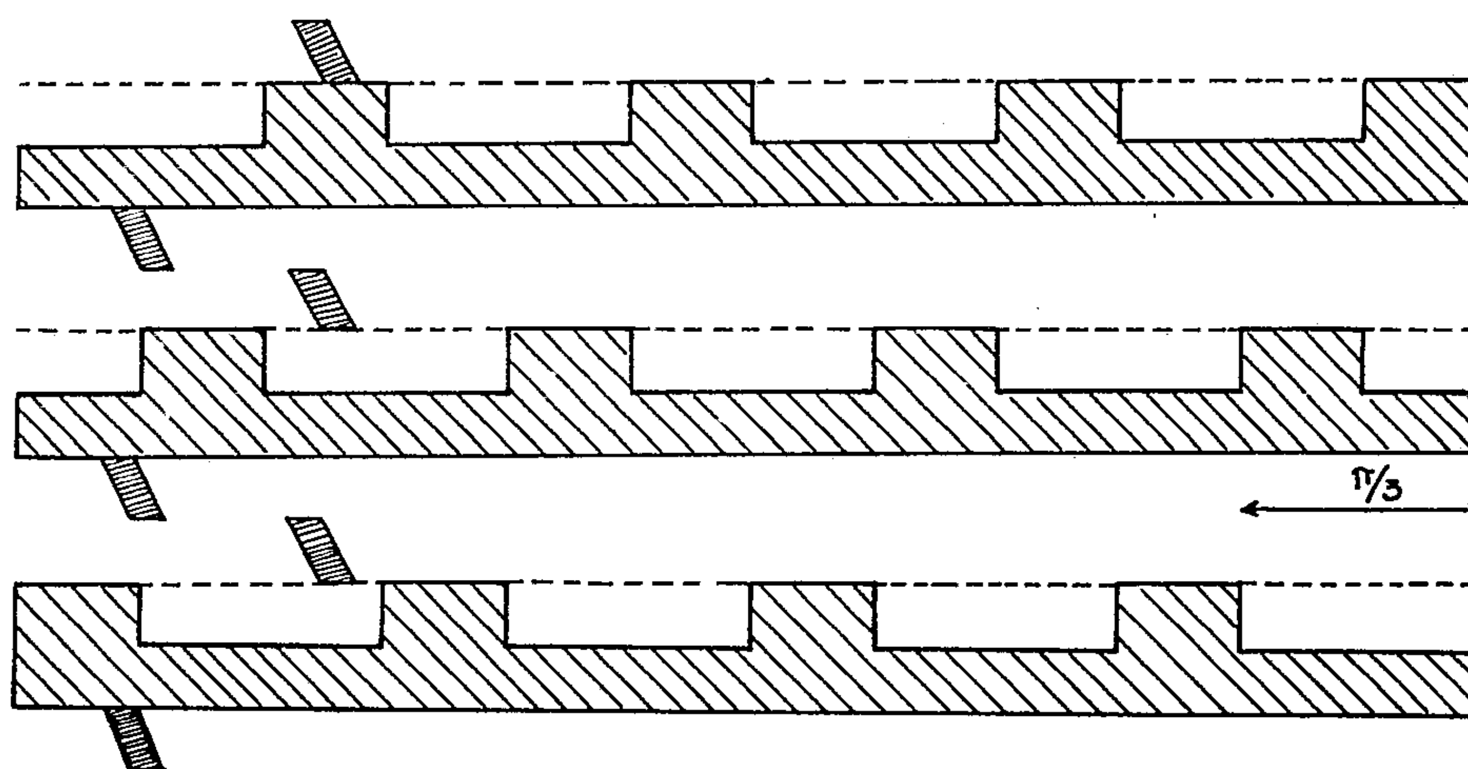
L'alimentation des bobines dans l'ordre 11′, 33′, 22′ amène dans l'ordre les barreaux AA′, BB′ puis AA′ à fermer les circuits magnétiques donc à faire tourner le rotor. Il est à noter que l'alimentation dans l'ordre 11′, 22′, 33′ fait tourner le moteur en sens inverse.

Pour éviter une commutation délicate, on alimente les bobines à travers des thyratrons, le désamorçage et l'amorçage s'effectuant de la manière suivante :

Un distributeur schématisé (*fig.* 2), solidaire de l'arbre du moteur applique ou non une tension inférieure à la tension d'amorçage entre grille et cathode des thyratrons. En raison du décalage de 30° entre lames du distributeur, chaque paire de bobines conduit quatre fois pour un tour de rotor, les deux autres paires n'étant pas alimentées.

A chaque distributeur dans une paire correspond un train d'impulsions de largeur lT avec $l = 1/3$ (*fig.* 3).

La décomposition en série de Fourier limitée aux deux premiers termes donne une composante continue et une composante alternative qui ont pour valeurs respectives V_m/π et $(V_m/2)\sin\omega t$.



DISTRIBUTEUR Fig. 2

Désignons par R et L la résistance et l'inductance de l'une des bobines, le courant est donné par

$$J_e^2 = \frac{1}{T}\int_0^{lT}\left(\frac{V_m}{R\pi}\right)^2 dt + \frac{1}{T}\int_0^{lT}\left(\frac{V_m}{2\sqrt{R^2+L^2\omega^2}}\right)^2 \sin^2\omega t\, dt,$$

soit

$$J_e^2 = \left[\left(\frac{V_m}{R\pi}\right)^2 + \left(\frac{V_m}{2\sqrt{R^2+L^2\omega^2}}\right)^2\right] l - \left(\frac{V_m}{2\sqrt{R^2+L^2\omega^2}}\right)^2 \frac{\sin 2\omega lT}{4\omega T}.$$

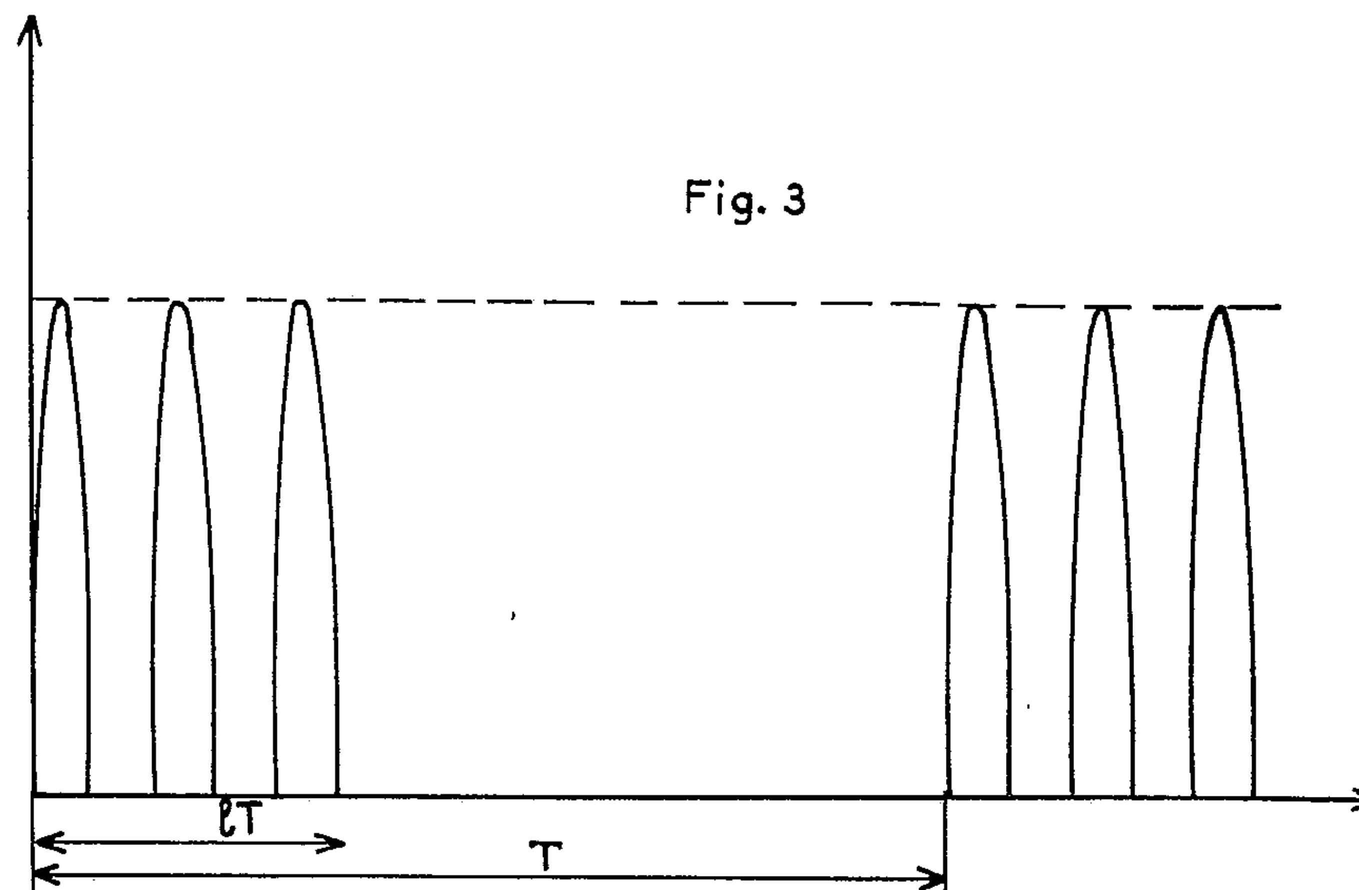


Fig. 3

Pendant une conduction, la valeur efficace du courant est

$$J_{\text{eff}} = \frac{V_m}{2Z} \qquad \text{avec} \quad Z = \sqrt{R^2+L^2\omega^2}.$$

Si l'on admet que la force d'attraction est constante pendant toute la durée d'une conduction et qu'elle garde pour valeur

$$F = KB^2S,$$

le couple peut s'écrire : $C = AV_m^2$, il est donc indépendant de la vitesse, ce que confirme bien l'expérience.

Cette vitesse est d'ailleurs limitée par la fréquence du réseau d'alimentation.

En particulier, en courant alternatif à la fréquence 50 Hz, la vitesse maximale est 750 t/mn. A noter d'ailleurs que dans ce cas le moteur fonctionne en moteur asynchrone à cage.

Pour une alimentation en courant continu, la vitesse qui n'est plus limitée que par le temps d'ionisation du thyratron peut atteindre 1 400 t/mn.

(*) Séance du 30 mai 1960.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Perturbation de la bande du premier harmonique de vibration-rotation de la molécule* ClH *comprimée.* Note (*) de MM. **Merle Atwood** et **Vu Hai**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie les perturbations de la bande du premier harmonique de vibration-rotation de la molécule Cl H, en solution dans He, H_2, A, N_2 et CO, à — 70° C. Comparaison avec les perturbations observées sur la bande fondamentale et interprétation.

L'étude des perturbations des bandes de vibration-rotation d'une molécule active, en solution dans un gaz non polaire, a été faite surtout dans la région de la bande fondamentale ([1]) à ([5]). On a observé dans cette région trois effets : apparition de la branche Q, accroissement de l'intensité de la bande totale et déplacement de la fréquence de la branche Q, vers le rouge.

Nous voudrions, dans cette présente étude, voir si, dans la région du premier harmonique on retrouverait ces mêmes effets. La molécule active CO a été examinée par l'un d'entre nous ([5]). Nous étudions ici la molécule active ClH, comprimée par He, H_2, A, N_2, CO (nous considérons CO comme un gaz non polaire car son moment dipolaire est très faible : 0,1 D). Nous employons une épaisseur de gaz de 42 cm et une densité de 2 amagats de ClH (2 atm à 20° C). Nous opérons à basse température (— 70° C), car on sait que la perturbation est plus grande à basse température.

Figure 1. — La figure 1 correspond à ClH comprimé par CO. On remarque, comme sur la bande fondamentale, l'apparition de la branche Q, qui est déplacée vers le rouge et qui empiète sur la branche P. Au fur et à mesure que la densité augmente, la branche Q devient de plus en plus intense, par rapport aux branches P et R. Nous sommes allés jusqu'à liquéfier CO (densité : 600 amagats environ), mais évidemment avec une température plus basse (— 150° C) : à cette densité, les branches P et R sont devenues très faibles.

Figure 2. — Nous rassemblons sur cette figure les profils obtenus avec les cinq perturbateurs He, H_2, A, N_2, CO, dans des conditions de densité et de température à peu près identiques (420 à 490 amagats, — 70° C). On observe que la branche Q est inexistante avec He, faible (comblement central) avec H_2 et A, et intense avec N_2 et CO. Toutes ces observations confirment donc celles qui ont été faites sur la bande fondamentale.

Figure 3. — Sur la figure 3 *a*, nous étudions la variation de la surface de bande en fonction de la densité perturbatrice à température constante. C'est ici qu'on note un effet inverse de celui qu'on observe sur la bande fondamentale. La surface de bande diminue au lieu d'augmenter. Cette diminution est d'autant plus grande que la perturbation, c'est-à-dire la branche Q, est plus intense.

Sur la figure 3 *b*, nous donnons le déplacement de la branche Q en fonction de la densité de N_2 et de CO, seuls cas où la branche Q est suffisamment intense pour que son maximum puisse être pointé. Comme dans la région fondamentale [*voir* ([1])], le déplacement suit une loi linéaire avec une ordonnée à l'origine différente de zéro. On voit que le déplacement, dans la région du premier harmonique, semble être très comparable à celui qui s'observe sur la bande fondamentale, quoique la pente semble être légèrement plus forte et le « déplacement à l'origine » $\Delta\nu_0$, plus faible (avec CO, $\Delta\nu_0 = 11$ cm^{-1} au lieu de 25 cm^{-1}). Ce résultat est en contradiction avec la théorie de Buckingham ([7]), qui prévoit un déplacement double pour le premier harmonique.

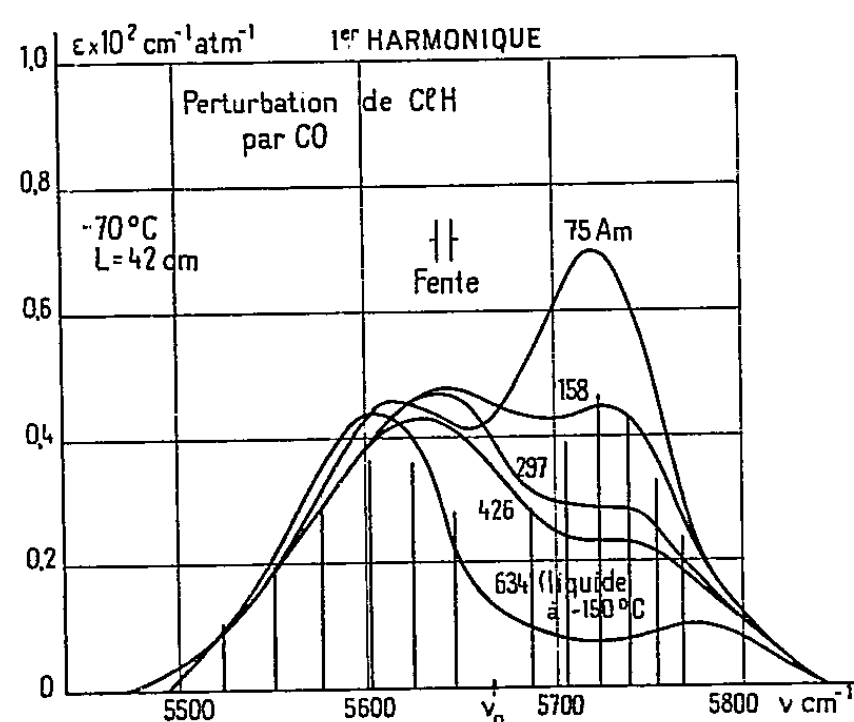


Fig. 1.

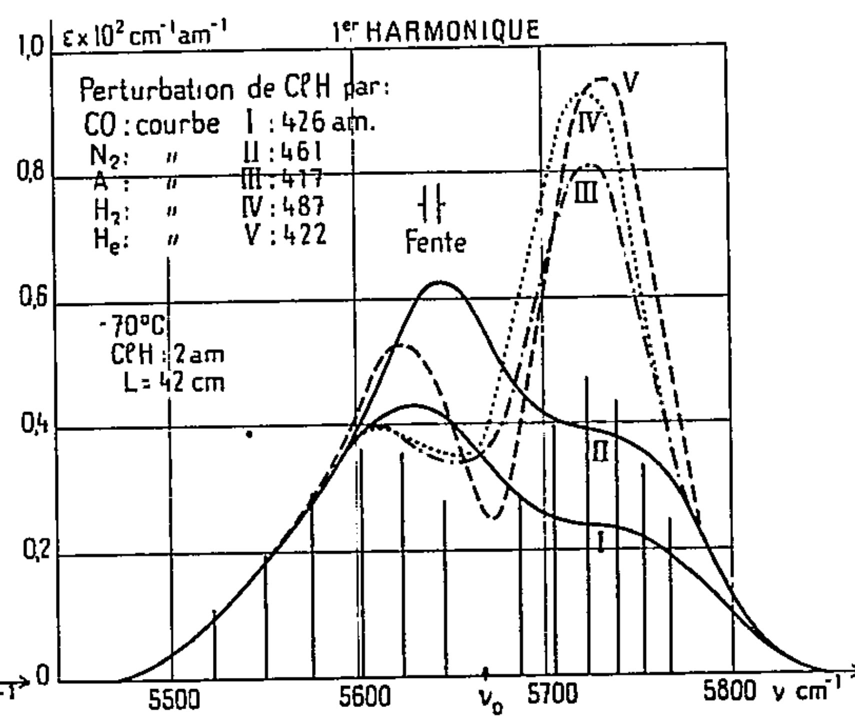


Fig. 2.

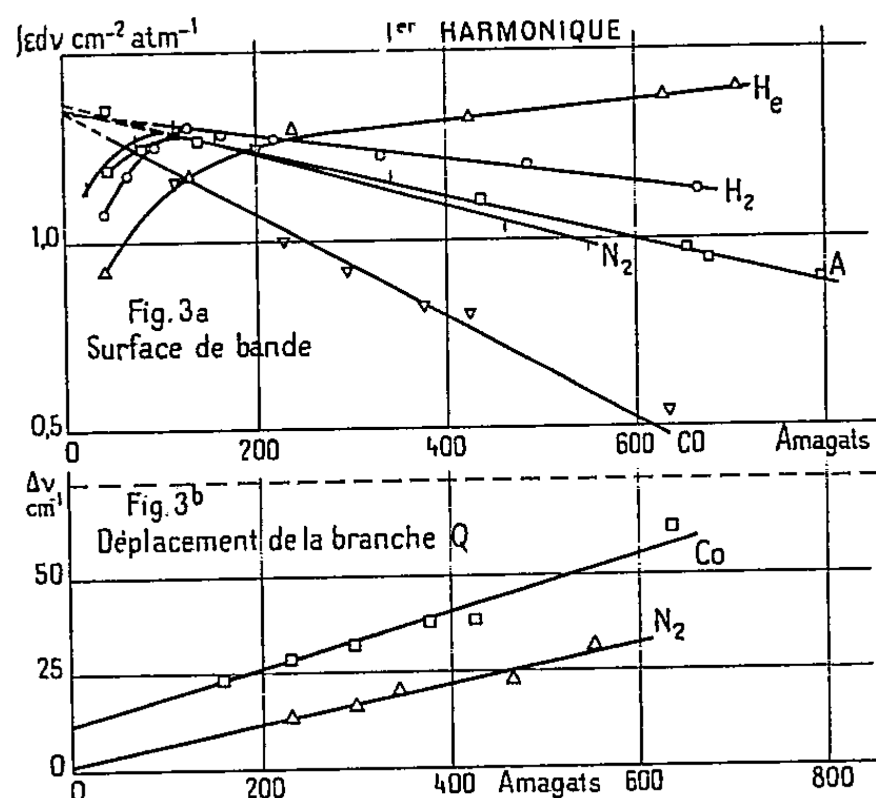


Fig. 3.

Une nouvelle interprétation théorique des perturbations spectrales des mélanges gazeux a été donnée par un d'entre nous ([1]). Cette théorie implique un couplage entre une molécule active et une molécule perturbatrice par orbitation, c'est-à-dire couplage par interaction entre une force

cinétique (centrifuge) et les forces de Van der Waals [Stogryn et Hirschfeld ([8])], et un verrouillage de la rotation individuelle des partenaires. Appliquée ici, cette théorie explique très bien l'apparition de la branche Q, la disparition progressive des branches P et R, le « déplacement à l'origine » de la branche Q et son déplacement en fonction de la densité. Cependant, en ce qui concerne l'intensité de bande, cette théorie, où l'on a raisonné uniquement sur le moment dipolaire, ne peut s'appliquer ici, car, dans le premier harmonique, l'intensité de bande dépend non seulement de la deuxième dérivée du moment dipolaire (anharmonicité électrique), mais aussi de l'anharmonicité mécanique et de l'interaction vibration-rotation, qui joue ici un rôle bien plus important que dans la région fondamentale [*voir* Herman et Wallis ([9])]. Qualitativement, il est donc possible d'attribuer cette diminution au fait que, la molécule étant bloquée, la contribution de l'interaction vibration-rotation s'annule. Dans le cas de He par exemple, où le potentiel de blocage est trop faible, et où les molécules actives continuent de tourner librement, la surface de bande suit la même loi que dans la région fondamentale (légèrement croissante).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) H. Vu, *Thèse*, Paris, 1960; *J. Rech. C. N. R. S.* (sous presse).

(2) H. Vu et B. Vodar, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2082 et 2469; *Congrès Spectr. moléc.*, Bologne (Italie), septembre 1959, Pergamon Press (sous presse).

(3) R. Coulon, *J. Rech. C. N. R. S.*, 45, 1958, p. 305.

(4) L. Galatry, *J. Rech. C. N. R. S.*, 46, 1959, p. 43; *Spectrochimica Acta*, 10, 1959, p. 849.

(5) B. Vodar, *Spectrochimica Acta*, 14, 1959, p. 213; *Proc. of Conf. on Moléc. Spect.*, décembre 1958, London, Pergamon Press, p. 241; *Proc. « Conf. on energy levels »*, London, 1958, *Proc. Roy. Soc.* (sous presse).

(6) H. Vu, *Perturbation de* CO *en solution gazeuse, liquide et solide dans* N_2 *et* A (sous presse).

(7) A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, A 248, 1958, p. 169.

(8) Stogryn et Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1531.

(9) Herman et R. F. Wallis, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 637.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Longueur des ponts d'hydrogène et orientation des quatre types de molécules d'eau de cristallisation dans le sel de Seignette.* Note (*) de M. **Michel-Pierre Bernard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les molécules d'eau de cristallisation du sel de Seignette, identifiées par les diagrammes aux rayons X de Beevers et Hughes, se classent, par perturbation croissante, dans l'ordre (7), (8), (9), (10). L'oxygène (8) est relié par pont d'hydrogène aux oxygènes (2) et (3).

Dans une précédente Note [1], nous avons déterminé les fréquences ν_1, ν_2, ν_3 des vibrations fondamentales des quatre molécules d'eau de cristallisation du sel de Seignette. Nous supposons que, dans les vibrations de valence, symétrique de fréquence ν_1, et antisymétrique de fréquence ν_3, les mouvements des hydrogènes se font suivant la direction des liaisons chimiques. Ceci nous permet [2] de représenter les fréquences ν_1 et ν_3 par la formule approchée

$$\nu^2 = \frac{k_m}{\mu}\left[1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{k_1-k_2}{k_m}\right)^2 + 16\frac{\mu^2}{M^2}\cos^2 2\alpha}\,\right],$$

dans laquelle k_1 et k_2 sont les constantes de force des deux oscillateurs O—H...O d'un même type de molécule H_2O. $k_m = (k_1 + k_2)/2$. μ, masse réduite, s'écrit $\mu = Mm/(M + m)$ avec M, masse de l'oxygène et m, masse de l'hydrogène. α représente le demi-angle au sommet $\widehat{HOH}$.

Cette formule nous permettra, connaissant les fréquences ν et les angles au sommet 2α, de calculer les constantes de force k_1, k_2 et d'en déduire les longueurs des ponts d'hydrogène.

Pour calculer les angles au sommet, nous adopterons, à l'intérieur de la maille cristalline du sel de Seignette, les orientations de molécules d'eau apportées par les travaux aux rayons X de Beevers et Hughes [3], à l'exception de la molécule (8), que nous relierons par pont d'hydrogène aux oxygènes (2) et (3), conformément aux travaux de Frazer et Pepinsky [4]. Dans le graphique ci-dessous, nous représentons le quart de la maille cristalline :

Projection (001) *de la structure du sel de Seignette.* — Les oxygènes numérotés (1), (2), (3), (4) sont ceux des carboxyles ionisés de l'ion tartrique, (5) et (6) ceux des groupements oxhydriles et (7), (8), (9), (10) ceux des quatre types de molécules d'eau de cristallisation.

Le tableau de coordonnées cartésiennes fourni par Beevers et Hughes, permet de calculer, dans une première approximation, les distances en angströms, des huit ponts d'hydrogène, relatifs aux quatre sommets O des quatre types de molécules H_2O, ainsi que les quatre angles au sommet 2α.

Ces distances se déterminent avec une erreur moyenne de 0,1 Å. En effet, les coordonnées x, y, z du tableau précédent sont données respectivement avec une erreur égale à 1/200 de a_0, b_0 et c_0 :

$$a_0 = 11,93\text{ Å}, \quad b_0 = 14,30\text{ Å} \quad \text{et} \quad c_0 = 6,17\text{ Å}.$$

Ceci détermine sur des composantes x, y, z des erreurs 0,06, 0,07 et 0,03 Å. De même l'erreur angulaire sur un angle au sommet 2α est de 4°.

Molécule (7) :	$2,75 \pm 0,10$ Å	et	$2,96 \pm 0,10$ Å,	$109 \pm 4°$;
» (8) :	$2,67 \pm 0,10$	et	$2,88 \pm 0,10$	$103 \pm 4°$;
» (9) :	$2,89 \pm 0,10$	et	$3,08 \pm 0,10$	$90 \pm 4°$;
» (10) :	$2,56 \pm 0,10$	et	$2,86 \pm 0,10$	$107 \pm 4°$;

D'autre part, il est nécessaire d'identifier les données infrarouges et celles des rayons X suivant quatre types de molécules H_2O. Pour cela, nous comparerons la polarisation des bandes de type B_1, qui correspondent à un vecteur induction électrique parallèle à la bissectrice extérieure de l'angle $\widehat{HOH}$, et qui sont les seules que nous ayons observées dans nos spectres d'absorption infrarouge, aussi bien sur le sel ordinaire que sur le sel deutéré. Du tableau de coordonnées cartésiennes précédemment cité, on déduit les polarisations suivantes :

	x.	y.	z.
Molécule (7)................	40 %	20 %	40 %
» (8)................	10	80	10
» (9)................	75	20	5
» (10)................	30	20	50

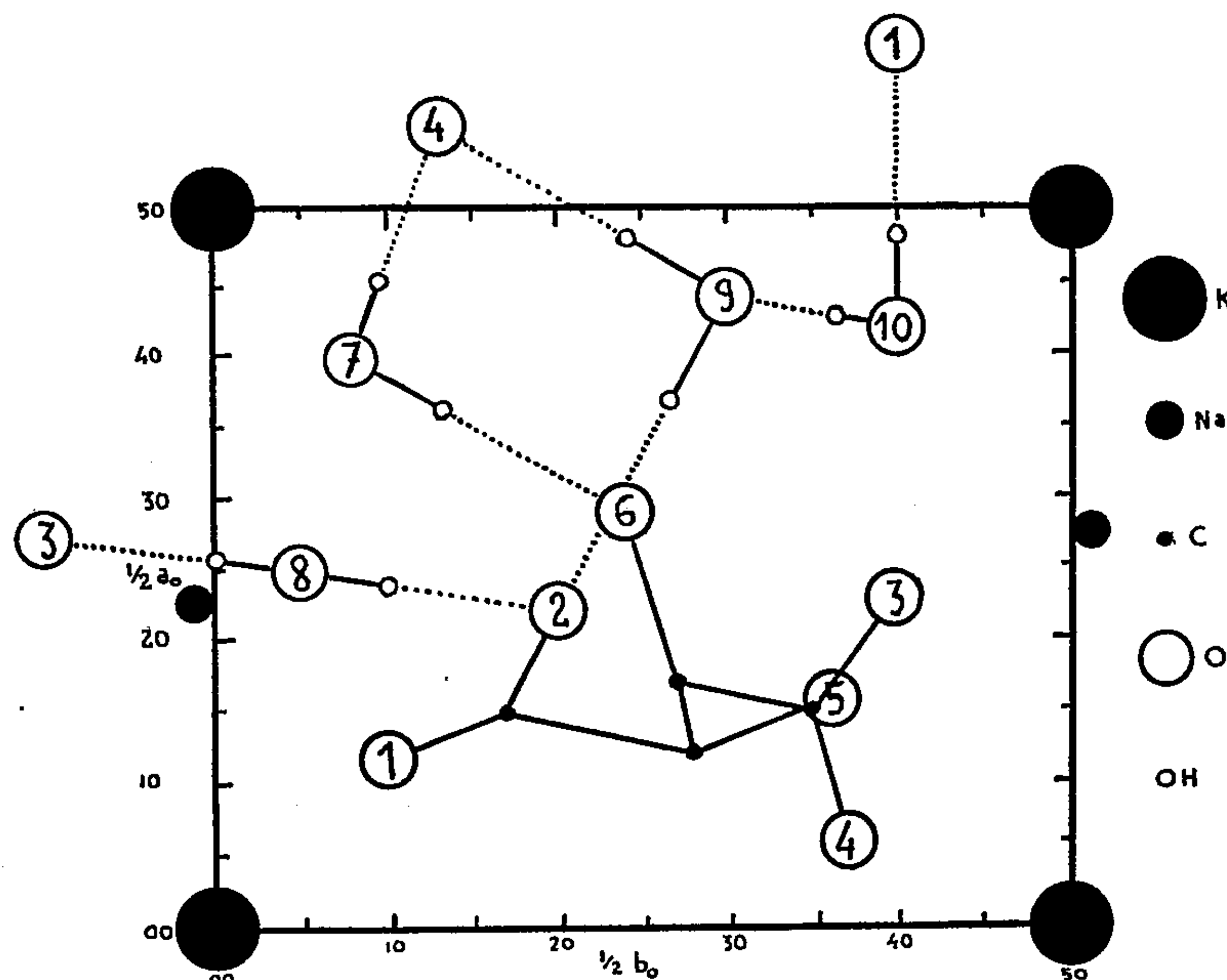
Dans ce qui suit, nous classerons les molécules d'eau de cristallisation en 1e, 2e, 3e et 4e type, par ordre de perturbation croissante, c'est-à-dire par ordre de k_m décroissant. Nous remarquons que les bandes infrarouges de la molécule (8) présentent seules une très forte polarisation suivant Oy. Nous identifions la molécule (8) au 2e type, conformément à notre Note [5] sur le composé deutéré : bande à 5 862 cm^{-1}. Nous considérons que cette même Note montre que les bandes de la molécule du 3e type sont fortement polarisées suivant x : bande 5 761 cm^{-1}. Nous l'identifions avec le type (9).

Restent à attribuer les 1er et 4e types entre les molécules (7) et (10). Ces molécules présentent des polarisations de même ordre suivant les trois axes; mais, d'après les données de Beevers et Hughes, (7) est bien moins perturbée que (10). Nous adoptons donc le classement : (7), 1er type; (8), 2e type; (9), 3e type; (10), 4e type.

La molécule (9) bénéficie d'un système exceptionnel de liaison, puisque sur son sommet O (9) aboutit un pont d'hydrogène venant de l'oxygène (10), ce qui pourrait expliquer son angle au sommet très anormal : 90°. D'autre part, le pont d'hydrogène, allant de O (9) à O (2), et de longueur calculée $3,08 \pm 0,10$ Å peut se trouver perturbé par l'oxygène (6), qui se

trouve à une distance 4,09 Å, et correspondre, au point de vue vibration de valence, à un pont d'hydrogène plus court que celui qui s'identifierait avec la distance géométrique O (9), O (2).

Les angles au sommet 2 α étant désormais connus pour chaque type H_2O, la formule (1) permet de déduire les quantités $(k_1 - k_2)/k_m$, et par consé-



quent les fréquences propres de vibration des deux ponts O—H...O, aboutissant au sommet O d'un type H_2O :

$$3\,445 \pm 64 \text{ cm}^{-1} \quad 3\,380 \pm 95 \text{ cm}^{-1} \quad 3\,310 \pm 103 \text{ cm}^{-1} \quad 3\,116 \pm 40 \text{ cm}^{-1}.$$

Ces paires de fréquence sont nécessairement comprises entre les fréquences expérimentales ν_1 et ν_3. A partir de ces fréquences propres, nous pouvons évaluer, d'après les travaux de Nakamoto, Margoshes et Rundle [6], les longueurs en angstroms des huit ponts d'hydrogène étudiés :

Molécule (7).	Molécule (8).	Molécule (9).	Molécule (10).
2,82 Å	2,78 Å	2,76 Å	2,73 Å
2,93	2,90	2,84	2,75

Ces distances sont connues à 0,01 Å près.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) M.-P. Bernard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1830.
(2) J. Chapelle, *Thèse*, Paris, 1949.
(3) C. A. Beevers et W. Hughes, *Proc. Roy. Soc.*, 177, 1941, p. 251.
(4) G. Shirane, F. Jona et R. Pepinsky, *Proc. Inst. Radio. Engrs.*, 43, 1955, p. 1738.
(5) M.-P. Bernard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1153.
(6) K. Nakamoto, M. Margoshes et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6480.

LUMINESCENCE. — *Action des champs électriques sur la luminescence des scintillations α.* Note (*) de MM. **Jean Messier** et **Joseph Mattler**, présentée par M. Francis Perrin.

En soumettant certains sulfures irradiés aux rayons α à un champ électrique la lumière de scintillation est amplifiée. L'analyse des scintillations en l'absence et en présence du champ montre que ce dernier n'augmente ni la hauteur ni la largeur des impulsions mais renforce le fond continu accompagnant les scintillations.

Avec certains sulfures luminescents le champ électrique est susceptible de renforcer plus ou moins fortement l'émission lumineuse des scintillations α (1).

Dans les études antérieures, l'irradiation avait toujours été faite à l'aide de sources α relativement intenses et l'effet de renforcement par les champs mesuré en lumière globale pour une grande densité de scintillations.

Pour ce travail nous avons utilisé des sources faibles, quelques microcuries de polonium 210 ou du thorium 230, afin d'éviter le chevauchement des impulsions et pour pouvoir les observer individuellement.

La poudre luminescente, constituée par du sulfure mixte de zinc et de cadmium activé au manganèse (10^{-3} g Mn par gramme de sulfure de base) et coactivé avec des faibles traces d'or, d'argent ou de cobalt, était irradiée par les particules α à travers l'une des électrodes (mince couche d'aluminium) de la cellule électroluminescente; la seconde électrode de la cellule est transparente (mica conducteur).

Les scintillations ont été détectées au moyen d'un photomultiplicateur, refroidi à — 50° C pour réduire le bruit de fond; la cellule EL fonctionnait à la température ambiante.

Un discriminateur permettait d'étudier la répartition en amplitudes des impulsions électriques recueillies à la sortie du phototube. La constante de temps RC du circuit de sortie du PM pouvait être prise :

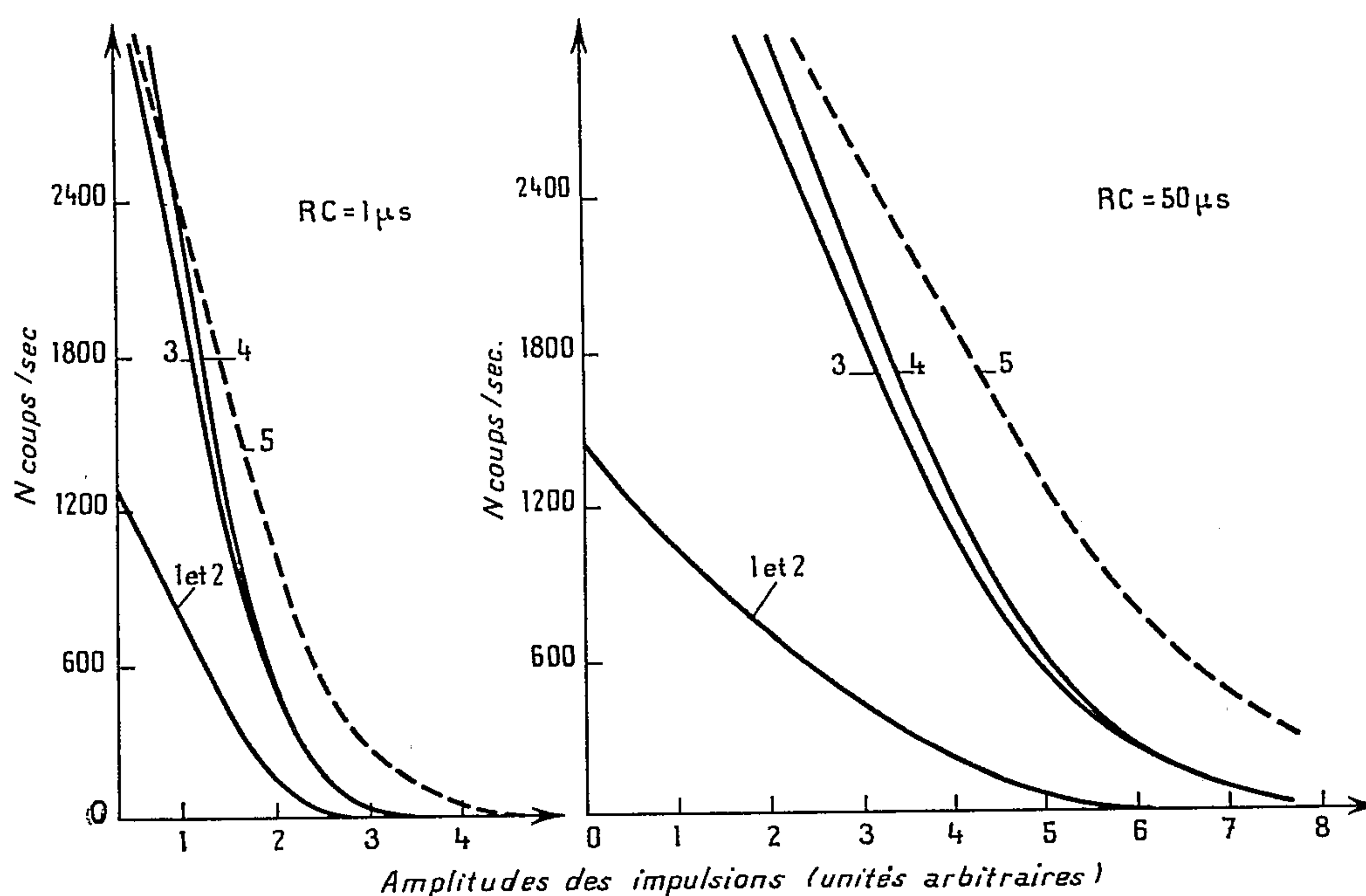
a. inférieure à la constante de temps τ de la scintillation ($RC = 10^{-6}$ s, alors que τ est de l'ordre de quelques microsecondes). Dans ce cas l'impulsion électrique transmise au sélecteur a sensiblement la forme de l'impulsion lumineuse incidente;

b. supérieure à τ ($RC = 10$ à 50.10^{-6} s) et dans ces conditions, le maximum de l'impulsion électrique est proportionnel au flux lumineux total de la scintillation.

Des mesures ont été effectuées en l'absence et en présence de champs électriques alternatifs. Ces derniers étaient toujours faibles, de l'ordre de 1 000 V/cm, de manière à rester en dessous du « seuil » de l'effet Destriau. En lumière globale le gain lumineux dû à l'action du champ (fréquence 50 Hz) était, dans ces conditions, de l'ordre de 35 %.

La figure suivante comporte quelques courbes typiques de discrimination. En ordonnées a été porté le nombre N d'impulsions d'amplitude égale ou supérieure à la valeur indiquée en abcisses.

Les courbes numérotées 1 et 2 indiquent respectivement le bruit de fond du PM et le résultat obtenu lorsqu'on applique le champ électrique seul à la cellule EL; elles sont confondues : il n'y a pas d'électroluminescence pour la tension de travail utilisée. Les courbes 3 et 4 correspondent aux émissions du sulfure sous irradiation α en l'absence et présence du champ



Courbes de distribution des impulsions en fonction des amplitudes : 1, bruit de fond du photomultiplicateur; 2, sulfure soumis à la seule action du champ électrique; 4 et 3, scintillations avec et sans champ; 5, courbes prévues pour un renforcement de 35 % de toutes les impulsions.

Les courbes de gauche correspondent à une faible constante de temps du circuit électrique, celles de droite à une forte constante de temps.

électrique. On voit (courbes 4) que l'application du champ se traduit par l'apparition d'impulsions de faible amplitude. Les courbes 5, en pointillés, sont les courbes de discrimination qu'on devrait obtenir si l'émission de chaque impulsion individuelle était augmentée de 35 %.

Les résultats trouvés semblent nettement indiquer que le champ n'augmente pas de façon sensible ni l'amplitude maximale des impulsions (courbes de gauche) ni le flux lumineux total émis pendant les scintillations (courbes de droite).

L'observation directe des impulsions individuelles à l'oscillographe cathodique confirme ces conclusions : le champ électrique ne semble produire

ni augmentation, ni élargissement des impulsions; mais cette méthode d'observation directe est délicate à cause de la très grande dispersion en amplitude des impulsions.

Il apparaît donc que la lumière supplémentaire émise lors de l'application du champ n'est pas produite pendant la courte durée de la scintillation, mais que le champ amplifie le fond lumineux qui accompagne les scintillations et qui est dû aux électrons secondaires diffusant à partir du canal d'excitation.

En particulier, les scintillations de hauteur maximale ne sont pas amplifiées (courbes 3 et 4 confondues aux fortes amplitudes), ce qui peut s'interpréter en admettant que tous les centres luminogènes du canal ont été excités.

Certaines des scintillations de hauteur inférieure à la hauteur maximale paraissent légèrement renforcées : tous les centres du canal n'ayant pas été excités en l'absence du champ ce dernier est capable, en entraînant par exemple des électrons vers des régions non affectées, d'exciter un plus grand nombre de centres et par conséquent d'accroître la lumière émise.

Mais la plus grande partie de la lumière supplémentaire produite par le champ sera émise après la scintillation proprement dite, elle apparaît sous forme de petites impulsions qui suivent la scintillation.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) J. Mattler, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 758; *Meeting Electrochemical Society*, Philadelphie, mai 1959; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2051; A. Coche et R. Henck, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 827.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Les forces de cohésion dans le fluorure de lithium et le périclase* (MgO). Note (*) de Mlle **Christiane Susse** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a essayé d'interpréter les résultats de mesures récentes des constantes élastiques de deux composés cubiques, le fluorure de lithium et le péri-clase, en fonction de la température ([1]), ([2]) et de la pression ([3]) à partir de la théorie proposée en 1957 par Leibfried et Hahn ([4]) pour les cristaux ioniques.

Les principales approximations de cette théorie sont : 1° l'approximation adiabatique (absence de transitions électroniques associées aux mouvements thermiques) ; 2° l'approximation appelée « quasi harmonique » qui consiste, dans le développement de l'énergie potentielle autour des

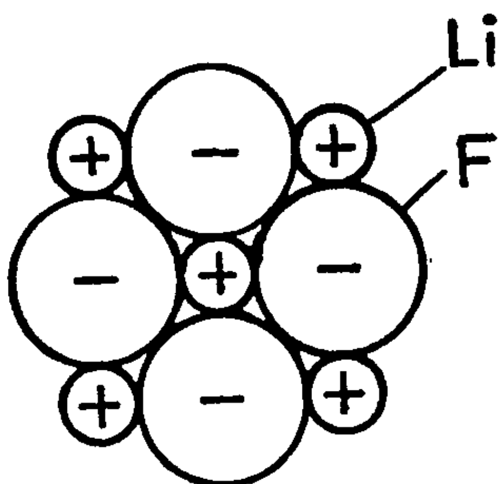


Schéma montrant la disposition des ions du fluorure de lithium dans les plans des faces du cube.

positions moyennes déformées des atomes, à négliger les termes d'ordre supérieur à 1 ; 3° l'utilisation du modèle d'Einstein; 4° l'omission de toutes les interactions autres que : *a*. les forces coulombiennes entre charges ponctuelles et *b*. les interactions à courte distance entre plus proches voisins et 5° la suppression des termes d'ordre supérieur à 1 dans le développement des constantes élastiques en puissances de l'énergie moyenne de vibration par degré Kelvin, c'est-à-dire à haute température, en puissances de kT.

En raison de l'approximation 5° la théorie prévoit donc une variation linéaire des constantes élastiques en fonction de la température (aux températures élevées). Elle montre par ailleurs que les valeurs statiques expérimentales des constantes élastiques et de la distance interatomique sont obtenues par extrapolation à 0° K de cette partie linéaire des courbes $c_{ij}(T)$ et $L(T)$ et non, comme on le fait habituellement, de leur variation au voisinage de 0°K. L'expression des $c_{ij}(T)$ contient quatre paramètres qui sont déterminés à partir des valeurs expérimentales « statiques » L_0 et χ_0 de la distance interatomique et de la compressibilité, de la dila-

TABLEAU I.

	D'après Leibfried-Hahn.	LiF. Théorique.	LiF. Expérimental.	MgO. Théorique.	MgO. Expérimental.
$c_{44}^{(0)}$	$0{,}6955\,\frac{e^2}{2L_0^4}$	$5{,}27 \pm 0{,}09$	$6{,}965 \pm 0{,}015$	$17{,}4 \pm 0{,}2$	$16{,}25 \pm 0{,}06$
α_{44}	$-4\alpha c_{44}^{(0)}$	$-10{,}3 \pm 0{,}3$	$-20{,}7 \pm 0{,}2$	$-10{,}3 \pm 0{,}2$	-16 ± 1
$c_{12}^{(0)}$	$c_{44}^{(0)}$	$5{,}27 \pm 0{,}09$	$5{,}48 \pm 0{,}30$	$1{,}4 \pm 0{,}2$	$10{,}4 \pm 0{,}6$
α_{12}	$\alpha_{44} - \frac{6L_0^3\alpha^2}{k\chi_0^2}$	-63 ± 6	-48 ± 2	$-37{,}6 \pm 1{,}6$	18 ± 10
$c_{11}^{(0)}$	$\frac{3}{\chi_0} - 2c_{44}^{(0)}$	$13{,}82 \pm 1{,}07$	$13{,}32 \pm 0{,}27$	$18{,}0 \pm 2{,}0$	$32{,}18 \pm 0{,}64$
α_{11}	Ajusté	Ajusté	$-97{,}6 \pm 3{,}6$	Ajusté	-78 ± 7
$\frac{c_{44}^{(0)} - c_{12}^{(0)}}{c_{44}}$	0	0	0,21	0	0,36

e, charge des ions; k, constante de Boltzman. Les α_{ij} sont définis par $c_{ij}(T) = c_{ij}^{(0)} + \alpha_{ij}T$. Les α_{ij} et les c_{ij} sont exprimés respectivement en 10^7 et 10^{11} dynes/cm².

tation thermique à haute température α et de la variation thermique à haute température de l'une des c_{ij} [5].

De l'observation du tableau I qui réunit les résultats théoriques et expérimentaux, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'expérience a montré [3], [4] que les courbes $c_{ij}(T)$ sont quasi linéaires à haute température. On en déduit que les approximations (2°) et (5°) de la théorie sont probablement satisfaites d'une façon raisonnable.

2° L'accord des valeurs expérimentales et théoriques est à peu près satisfaisant pour LiF, beaucoup moins bon pour MgO. Dans les deux cas, on ne saurait rendre l'approximation du modèle d'Einstein responsable des écarts observés car ce modèle conduit pour le calcul des dérivées de l'énergie libre à des valeurs pratiquement exactes aux températures élevées [7].

D'autre part, pour LiF qui est un cristal purement ionique, l'approximation adiabatique doit être bien vérifiée. L'insuffisance de la théorie provient donc essentiellement dans ce cas de l'approximation 4°. La figure ci-dessus montre effectivement que par suite de la petitesse de l'ion Li^+ par rapport à l'ion F^-, les ions F^- seconds voisins viennent presque au contact les uns des autres et que par conséquent on ne peut pas négliger leur interaction.

Cette disproportion entre les ions produit par ailleurs une déformation importante des nuages électroniques qui perdent leur symétrie sphérique et cela engendre des forces non centrales. L'importance relative de ces forces est donnée par l'écart à la relation de Cauchy qui est de 21 %.

Pour MgO, la disproportion des ions est beaucoup plus faible et ne saurait être seule responsable de l'écart de 36 % à la relation de Cauchy. Celui-ci doit plutôt être attribué à la présence entre les atomes de forces de covalence. Bien qu'elle conduise à des valeurs de c_{44} et de α_{44} qui sont

satisfaisantes, la théorie de Leibfried-Hahn ne semble donc pas devoir être applicable dans ce cas particulier.

Les résultats des mesures sous pression peuvent être utilisés pour déceler, parmi les forces de cohésion négligés dans le modèle de Born, des forces à court rayon d'action. La présence de telles forces doit en effet se manifester par un désaccord plus important pour les dérivées des c_{ij} par rapport au volume que pour les c_{ij} eux-mêmes ([8]). En fait (tableau II) on observe une tendance dans ce sens, mais pas très marquée.

TABLEAU II.

	$c_{44}^{(0)}$.		$\frac{dc_{44}}{d\ln L}$.	
	Théorique.	Expérimental.	Théorique.	Expérimental.
LiF.....	5,27 ± 0,09	6,965 ± 0,015	− 21,08 ± 0,36	− 37 ± 2
MgO....	17,4 ± 0,2	16,25 ± 0,06	− 69,6 ± 0,8	− 56 ± 7

	$\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$.		$\frac{d\left(\frac{c_{11}-c_{12}}{2}\right)}{d\ln L}$.	
	Théorique.	Expérimental.	Théorique.	Expérimental.
LiF......	4,27 ± 0,58	3,92 ± 0,28	− 75 ± 18	− 95 ± 12
MgO.....	0,3 ± 1,1	10,9 ± 0,6	− 427 ± 140	− 190 ± 17

L, distance interatomique; $dc_{ij}/d\ln L = -(3/\chi_0)(dc_{ij}/dp)$, les c_{ij} sont exprimés en 10^{11} dynes/cm². La méthode utilisée ne permet pas la mesure expérimentale de χ en fonction de la pression. Seuls les deux modules de cisaillement principaux c_{44} et $(c_{11}-c_{12})/2$ ont pu être mesurés. Les valeurs théoriques de $dc_{ij}/d\ln L$ se déduisent aisément de l'expression des $c_{ij}^{(0)}$ donnée dans la première colonne du tableau I.

Pour LiF, le désaccord croissant entre les valeurs de c_{44} et de $dc_{44}/d\ln L$ semble donc devoir être en partie attribué aux interactions à courte distance entre seconds voisins.

Pour MgO, il est difficile de donner une signification particulière à l'accord observé pour $c_{44}^{(0)}$ et $dc_{44}/d\ln L$ puisque la théorie classique ne lui est pas applicable directement.

(*) Séance du 30 mai 1960.

([1]) C. SUSSE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3149.
([2]) C. SUSSE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1174.
([3]) C. SUSSE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1974.
([4]) G. LEIBFRIED et H. HAHN, *Z. Phys.*, 150, 1958, p. 497.
([5]) On trouvera ailleurs ([6]) un exposé détaillé de l'utilisation des données expérimentales pour la détermination des $c_{ij}^{(0)}$, de L_0, etc.
([6]) C. SUSSE, *J. Rech. C. N. R. S.* (sous presse).
([7]) W. LUDWIG, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 284.
([8]) Ceci est une conséquence de la définition des constantes élastiques qui sont les dérivées secondes de la densité d'énergie libre par rapport aux déformations et du fait que, pour un potentiel central à court rayon d'action $w(r)$, où r est la distance entre les atomes, on a

$$|rw'| \lll |r^2 w''| \lll |r^3 w'''|.$$

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Effet Mössbauer dans la pyrite et la marcassite.* Note (*) de M. **Ionel Solomon**, présentée par M. Francis Perrin.

L'observation de l'effet Mössbauer dans la pyrite et la marcassite a permis de déterminer la valeur de l'interaction quadrupolaire dans l'état excité du ^{57}Fe ($I' = 3/2$) avec le champ cristallin. Un déplacement « isomérique chimique » a également pu être constaté.

Des travaux récents mais déjà nombreux [1] ont montré que, dans certains cas, un rayon γ de basse énergie pouvait être émis et absorbé sans recul (effet Mössbauer). C'est dans ces conditions que nous avons observé le spectre d'absorption résonnante par les noyaux du ^{57}Fe d'un écran de pyrite ou de marcassite (deux variétés cristallines du même composé FeS_2) du rayon γ de 14,4 keV émis par une source de fer métallique contenant du ^{57}Fe radioactif.

Des travaux antérieurs [2] ont montré que dans le fer métallique les niveaux d'énergie de l'état fondamental ($I = 1/2$) et du premier état excité ($I' = 3/2$) sont décomposés par effet Zeeman dans le champ magnétique local (qui a une valeur de 330 kOe environ). Dans ces conditions, et pour une source de fer métallique non polarisé, le γ émis se décompose en six raies d'intensités 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

Dans FeS_2, par contre, qui est paramagnétique à température ordinaire, le champ local fluctue rapidement et si cette fluctuation est plus rapide que la fréquence de la transition Zeeman dans le champ local, son effet moyen est nul. Toutefois, l'environnement du fer, aussi bien dans la pyrite que dans la marcassite, n'est pas cubique, d'où il résulte un gradient de champ électrique à l'emplacement du noyau de fer. L'interaction de ce gradient avec le moment quadrupolaire Q de l'état excité du fer sépare les niveaux $I'_z = \pm 3/2$ et $I'_z = \pm 1/2$ d'une quantité

$$\Delta = \frac{1}{2} |e^2 q Q|, \tag{1}$$

où $q = (1/e)\,(d^2V/dz^2)$ mesure le gradient électrique et e la charge électronique.

Le spectre d'absorption se composera donc de six doublets de séparation Δ.

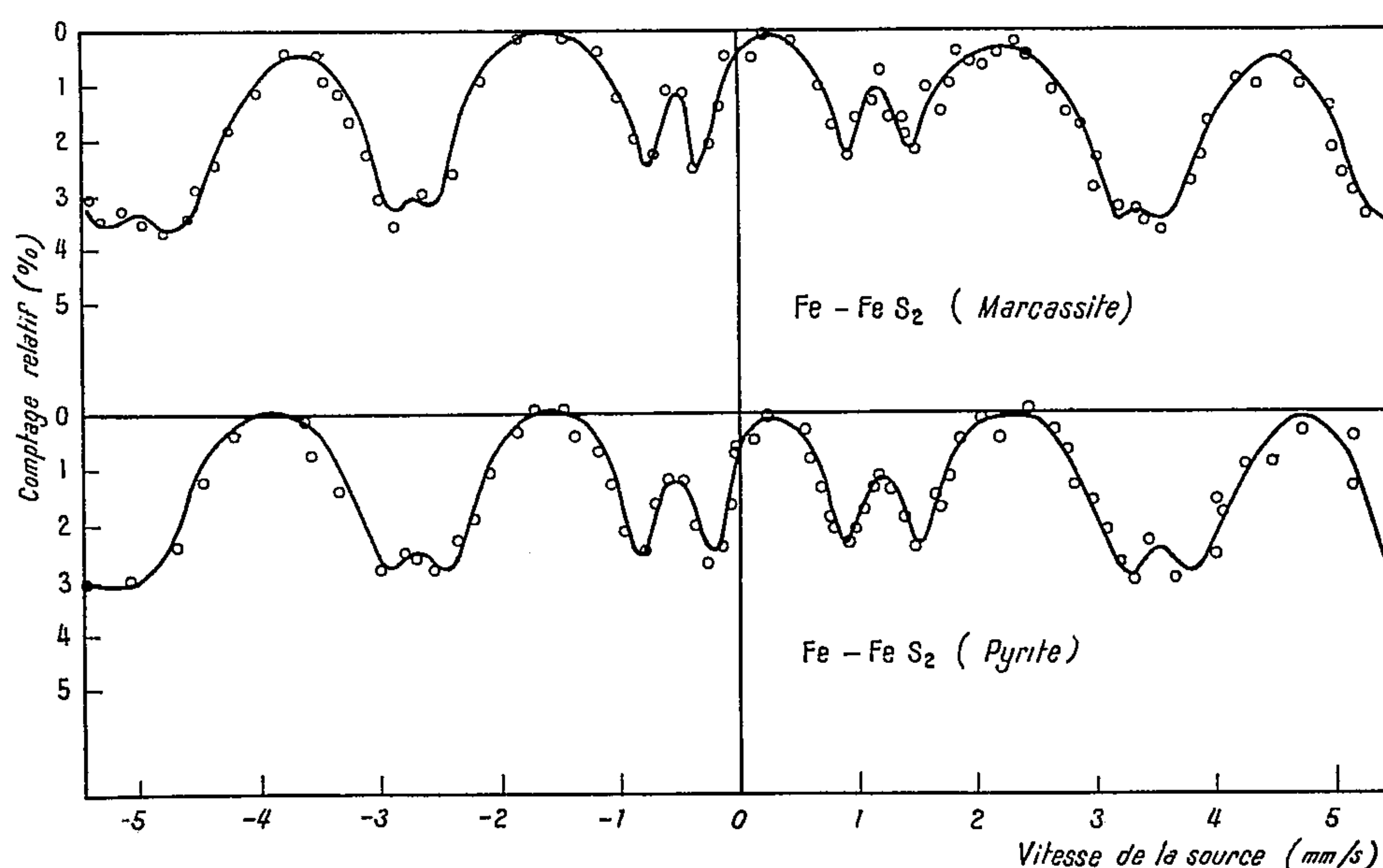
La figure montre les spectres obtenus pour la pyrite et la marcassite. On trouve bien la structure en doublets, mais les raies sont élargies proportionnellement à la distance au centre du spectre, ce qui a pour conséquence de faire disparaître la structure sur les raies extrêmes et de changer les rapports d'intensité. Cet effet d'élargissement peut être expliqué par le fait que la source de fer que nous employons est hétérogène et une distribution des champs magnétiques locaux expliquerait un élargissement

plus grand pour les raies les plus éloignées. Nous avons pu contrôler cette explication en observant le spectre obtenu avec un écran de fer métallique : les raies obtenues sont plusieurs fois plus larges que les raies centrales de la figure.

De ces spectres, on déduit les interactions quadrupolaires :

$$\Delta_{\text{pyrite}} = 6{,}8 \pm 0{,}4 \text{ MHz},$$
$$\Delta_{\text{marcassite}} = 5{,}3 \pm 0{,}35 \text{ MHz}.$$

Si l'on admet, par comparaison avec les noyaux voisins, un ordre de grandeur pour Q de 0,5 barn, également donné qualitativement dans une



Absorption par un écran immobile de pyrite ou de marcassite (0,06 mm d'épaisseur) du γ de 14,4 keV émis par une source de fer métallique en mouvement. Les vitesses sont comptées positives lorsque la source s'approche de l'écran.

approximation du modèle des couches, le gradient électrique trouvé est assez faible, ce qui est à rapprocher du fait que l'environnement du fer est presque cubique dans la pyrite et la marcassite. Des études sont en cours pour préciser la valeur de ce gradient par calcul direct.

On voit également sur la figure que le centre du spectre se trouve déplacé vers les énergies positives d'une quantité ε, identique pour les deux composés : $\varepsilon = + 3{,}8 \pm 0{,}2$ MHz. Cet effet a déjà été trouvé dans le cas d'un écran de Fe_2O_3 [3], où l'on a mesuré un déplacement de $+ 4{,}6$ MHz. Ce déplacement est de même nature que le déplacement isotopique [4] observé pour le spectre optique de ^{197}Hg. L'interaction électrostatique entre les électrons et le noyau à l'intérieur du volume nucléaire est proportionnel à $\psi^2(0) \langle R^2 \rangle$ où $\psi(0)$ est la valeur de la fonction d'onde électronique à l'emplacement du noyau et $\langle R^2 \rangle$ est le rayon quadratique moyen de la distribution des charges de ce noyau.

L'énergie du γ émis aura donc un déplacement proportionnel à $\psi^2(0)$ $(\langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle)$, où $\langle R_e^2 \rangle$ et $\langle R_f^2 \rangle$ sont les valeurs correspondant à l'état excité et à l'état fondamental. Finalement, le déplacement ε du centre du spectre d'absorption sera proportionnel à

$$\varepsilon \approx [\psi_2^2(0) - \psi_1^2(0)] [\langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle],$$

où ψ_1 et ψ_2 sont les fonctions d'onde électroniques du fer métal et de FeS_2 à l'emplacement du fer. Si l'on admet que la proportion d'électrons *s* est plus grande dans le métal que dans FeS_2, on aura $\psi_2 > \psi_1$ et l'on en déduit $\langle R_e^2 \rangle < \langle R_f^2 \rangle$.

La source de fer, d'environ 3 μC a été préparée par réaction $^{56}Fe\,(d, n)^{57}Co$ avec une irradiation ([5]) d'environ 2/10e de coulomb.

Le déplacement relatif de la source et de l'écran a été réalisé en attachant la source à l'aiguille d'un galvanomètre enregistreur excité par une tension triangulaire de 0,5 Hz, la transmission pour les vitesses positives et négatives étant comptée dans des échelles séparées. La petitesse de l'effet (3 % d'absorption, non corrigé) a nécessité des précautions particulières pour éviter les dérives. Ceci a été réalisé par des comptages successifs de 20 s, pour différentes vitesses de déplacement préréglées, l'opération étant effectuée automatiquement et pour des durées d'une dizaine d'heures environ.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) *Voir*, par exemple, R. L. Mössbauer, *Z. Physik*, 151, 1958, p. 124. Pour une bibliographie plus complète, *voir* E. Cotton, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

([2]) S. S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G. J. Perlow, R. S. Preston et D. H. Vincent, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 177.

([3]) O. C. Kister et A. W. Sunyar, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 412.

([4]) A. C. Melissinos et S. P. Davis, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 130.

([5]) Réalisée par le Groupe du Van de Graaff de Saclay.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Observation de la résonance nucléaire du fer 57 dans le fer métallique naturel en l'absence de champ extérieur.* Note (*) de MM. **Claude Robert** et **Jacques-Michel Winter**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons observé la résonance de ^{57}Fe dans un échantillon de fer naturel à l'état ferromagnétique. Nous avons étudié la variation de la fréquence de résonance avec la température.

Dans une substance ferromagnétique l'aimantation spontanée due aux spins électroniques produit un fort champ local proportionnel à l'aimantation et inversement proportionnel au volume de la maille élémentaire. La résonance nucléaire des noyaux porteurs d'un moment magnétique peut donc être observée sans faire intervenir un champ magnétique extérieur, Gossard et Portis ([1]) ont ainsi pu observer la résonance nucléaire du ^{59}Co dans un champ local de 213 400 gauss. Cette raie a 400 gauss de large et la grandeur des signaux observés ne peut s'expliquer qu'en admettant que le champ radiofréquence effectif qui règne au niveau des noyaux est très

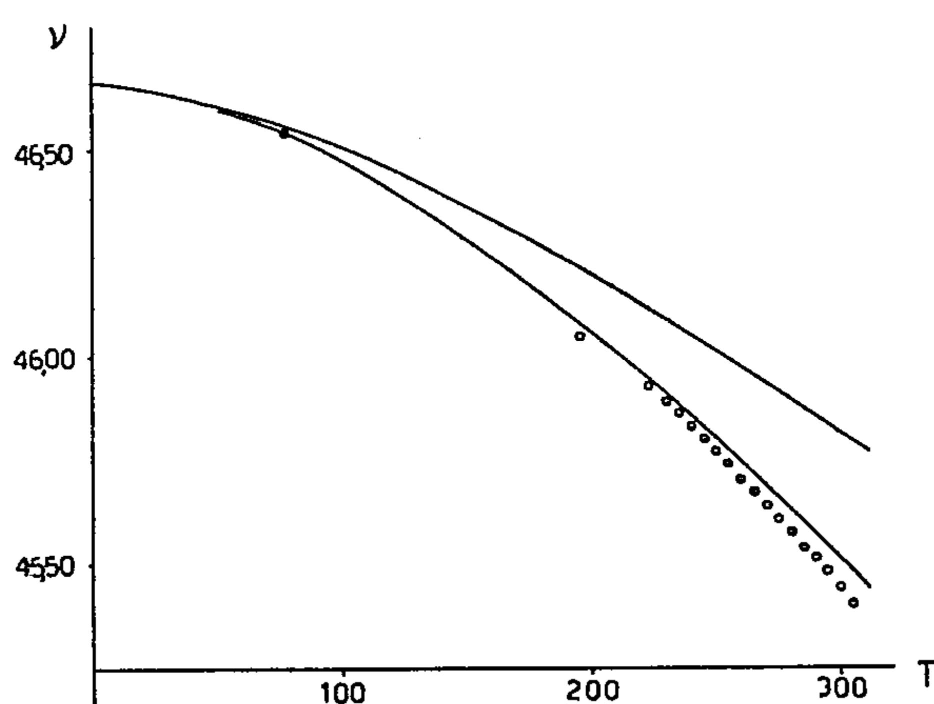


Fig. 1. — Fréquence de résonance en fonction de la température. La courbe supérieure représente la fréquence calculée à partir de la loi de Bloch $M(T) = M(0)(1 - CT)^{\frac{3}{2}}$. La courbe inférieure correspond à la loi de Bloch corrigée de l'effet de dilatation. Les points sont expérimentaux.

supérieur au champ appliqué. Ils sont arrivés à la conclusion qu'ils n'observaient que les noyaux situés dans les parois de Bloch. Le champ oscillant produit en effet une oscillation des parois et donc une rotation périodique des spins électroniques. Le champ oscillant effectif, vu par les noyaux est produit par cette rotation.

Nous avons entrepris une étude semblable sur ^{57}Fe malgré sa faible concentration isotopique et son faible moment magnétique ([2]). La fréquence

de résonance est approximativement connue par les expériences sur l'effet Mössbauer [3].

Durant le cours de cette étude, Gossard, Portis et Sandle [4] ont effectivement observé la résonance de ^{57}Fe en utilisant un échantillon enrichi (76,7 % de ^{57}Fe).

Nous avons observé cette même résonance dans un échantillon de fer naturel (2,25 % de ^{57}Fe). A 295° K, le champ local vaut 330 500 gauss.

Dispositif expérimental. — L'effet d'augmentation du champ oscillant signalé plus haut nous permet d'utiliser un oscillateur marginal fonctionnant à bas niveau (autour de 46 MHz).

On ne peut employer une modulation de champ, Gossard [1] ayant remarqué que la résonance de ^{59}Co n'était pas sensible à l'action d'un faible champ extérieur. L'oscillateur est donc modulé en fréquence à 160 Hz

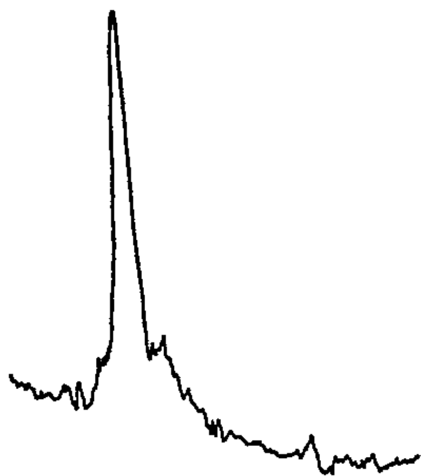


Fig. 2. — Courbe de résonance de ^{57}Fe obtenue à 77° K.

à l'aide d'une diode à capacité variable. Pour éviter les signaux à 160 Hz provenant des pertes dans l'échantillon et des modulations d'amplitude inévitables de l'oscillateur, le système de détection est accordé à 320 Hz : on observe ainsi la dérivée seconde du signal.

L'échantillon contient 50 g de fer pur finement divisé. Dans ces conditions, à 77° K, le rapport signal/bruit vaut 25 (*fig.* 2).

Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié la variation de la fréquence de résonance entre 77 et 310° K (*fig.* 1). La variation de l'aimantation avec la température est donnée par la théorie des ondes de spin pour $T \ll T_0$:

$$M(T) = M(0)\left(1 - CT^{\frac{3}{2}}\right),$$

T étant la température absolue. Pour le fer, les mesures d'aimantation conduisent à une valeur de C :

$$C = 3,5.10^{-6}(°K)^{-\frac{3}{2}} \quad (^5).$$

Si l'on tient compte de la dilatation de l'échantillon en fonction de la température (calculée par la formule de Grüneisen) on obtient une courbe théorique pour la variation de la fréquence avec la température, en assez bon accord avec la courbe expérimentale. Toutefois, l'exposant de T dans la formule donnant M (T) paraît supérieur à 1,5 vers 300° K (il est voisin de 1,8).

La valeur ν théorique ($T = 0^\circ$ K) est extrapolée à partir du point obtenu à 77° K.

La fréquence mesurée à 77° K est exactement celle donnée par Gossard ([4]) pour du fer enrichi. Par contre, à 295° K, la fréquence dans le fer naturel est inférieure de 15 kHz à celle observée dans le fer enrichi. Les deux valeurs sont en bon accord avec la détermination déduite des expériences sur l'effet Mössbauer.

Une telle différence, si elle se révélait significative, pourrait s'expliquer par un effet isotopique, l'échantillon de Gossard étant presque du ^{57}Fe pur et le nôtre du ^{56}Fe. On peut donc s'attendre à une variation de la température de Debye Θ_D :

$$\frac{\Delta\Theta_D}{\Theta_D} \sim \frac{\Delta A}{2A} \sim 1\,\%, \qquad \text{(A étant la masse atomique).}$$

Si l'on admet dans le calcul de dilatation $T \ll \Theta_D = 420^\circ$ K (approximation très grossière à 300° K) on déduit une correction de 3 % sur cet effet, conduisant à une différence de l'ordre de 10 kHz entre les deux mesures de fréquence à 295° K.

Les largeurs de raies observées sont de l'ordre de 40 kHz et ne varient pas avec la température : elles semblent un peu plus fines que celles observées dans le fer enrichi.

Suhl ([6]) a proposé un mécanisme d'élargissement afin d'expliquer les largeurs dans l'expérience sur ^{59}Co. La largeur proviendrait des variations des densités moyennes des spins électroniques dans l'épaisseur de la paroi de Bloch, ce qui conduit à la formule

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \left(\frac{E_A}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{M(T) - M(0)}{M(0)}, \quad E_A \text{ étant l'énergie d'anisotropie.}$$

Pour le fer à 300° K on obtient ainsi $\Delta\nu = 14$ kHz, largeur du même ordre que la largeur expérimentale.

(*) Séance du 23 mai 1960.

([1]) A. C. GOSSARD et A. M. PORTIS, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 164; A. M. PORTIS et A. C. GOSSARD, *J. Appl. Phys.* (sous presse).
([2]) G. W. LUDWIG et H. H. WOODBURY, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 1286.
([3]) S. S. HANNA, J. HEBERLE, C. LITTLEJOHN, G. J. PERLOW, R. S. PRESTON et D. H. VINCENT, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 177.
([4]) A. C. GOSSARD, A. M. PORTIS et W. J. SANDLE, *Phys. Rev. Lett.* (sous presse).
([5]) M. FALLOT, *Ann. Phys.*, 6, 1936, p. 305.
([6]) H. SUHL, *B. A. P. S.*, 5, 1960, p. 175.

MÉTALLURGIE. — *Détermination par micrographie électronique de la répartition de l'oxyde dans le béryllium fritté.* Note (*) de MM. **Adrien Saulnier** et **Paul Mirand**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les produits en béryllium qu'on utilise en construction aéronautique ou astronautique et dans le domaine de l'énergie nucléaire, sont en général élaborés par la métallurgie des poudres. Les paillettes de la poudre initiale étant recouvertes d'oxyde, cet oxyde se retrouve dans la pièce finale et il importe d'en déterminer avec précision la répartition dont dépendent les caractéristiques et le comportement en cours d'irradiation. Nous avons développé à cet effet deux méthodes d'examen par micrographie électronique : l'une fait appel à l'extraction des particules d'oxyde à l'aide d'une réplique de surface et l'autre à l'observation directe de coupes métalliques amincies.

Extraction des particules d'oxyde. — L'échantillon, prélevé dans le cas présent dans une tôle mince de béryllium commercial, est poli mécaniquement puis électrolytiquement. Sur la surface ainsi préparée on vaporise sous vide une pellicule de carbone épaisse de quelques centaines d'angströms qui est ensuite détachée par immersion de l'échantillon dans une solution de 5 % d'acide nitrique et 1 % d'acide fluorhydrique dans l'eau. En se séparant du métal, la réplique de carbone entraîne avec elle les particules d'oxyde.

Lorsque la tôle a été élaborée à partir d'une poudre dont le grain moyen est de 80 μ, l'oxyde se présente sous forme de particules analogues à celles qui sont représentées sur la figure 1 et dont les dimensions moyennes sont de l'ordre du 1/10e de micron. Ces particules proviennent de l'éclatement au cours du laminage des cocons d'oxyde qui entouraient les paillettes de la poudre; elles peuvent être dispersées isolément à l'intérieur des grains ou former des agrégats.

Lorsque le broyage initial a été prolongé de manière à ce que le grain moyen soit de 40 μ seulement, il existe dans la poudre des paillettes très fines, de l'ordre du micron, qui s'oxydent entièrement et qu'on retrouve dans la tôle sous forme de cristaux à contours géométriques (*fig.* 2). Les particules et cristaux d'oxyde peuvent être identifiés sans ambiguïté grâce à la microdiffraction des électrons (*fig.* 3 et 4).

Examen par la méthode des coupes minces. — Nous avons décrit dans une précédente Note ([1]) une technique d'amincissement du béryllium que nous avions appliquée à du métal transformé par filage et laminage d'une billette coulée. Des coupes minces de tôles élaborées par la métallurgie des poudres peuvent être obtenues de la même façon. Examinées en micrographie électronique, elles révèlent les particules et agrégats d'oxyde (*fig.* 5 et 6) et les paillettes entièrement transformées en oxyde (*fig.* 7),

Répliques d'extraction.

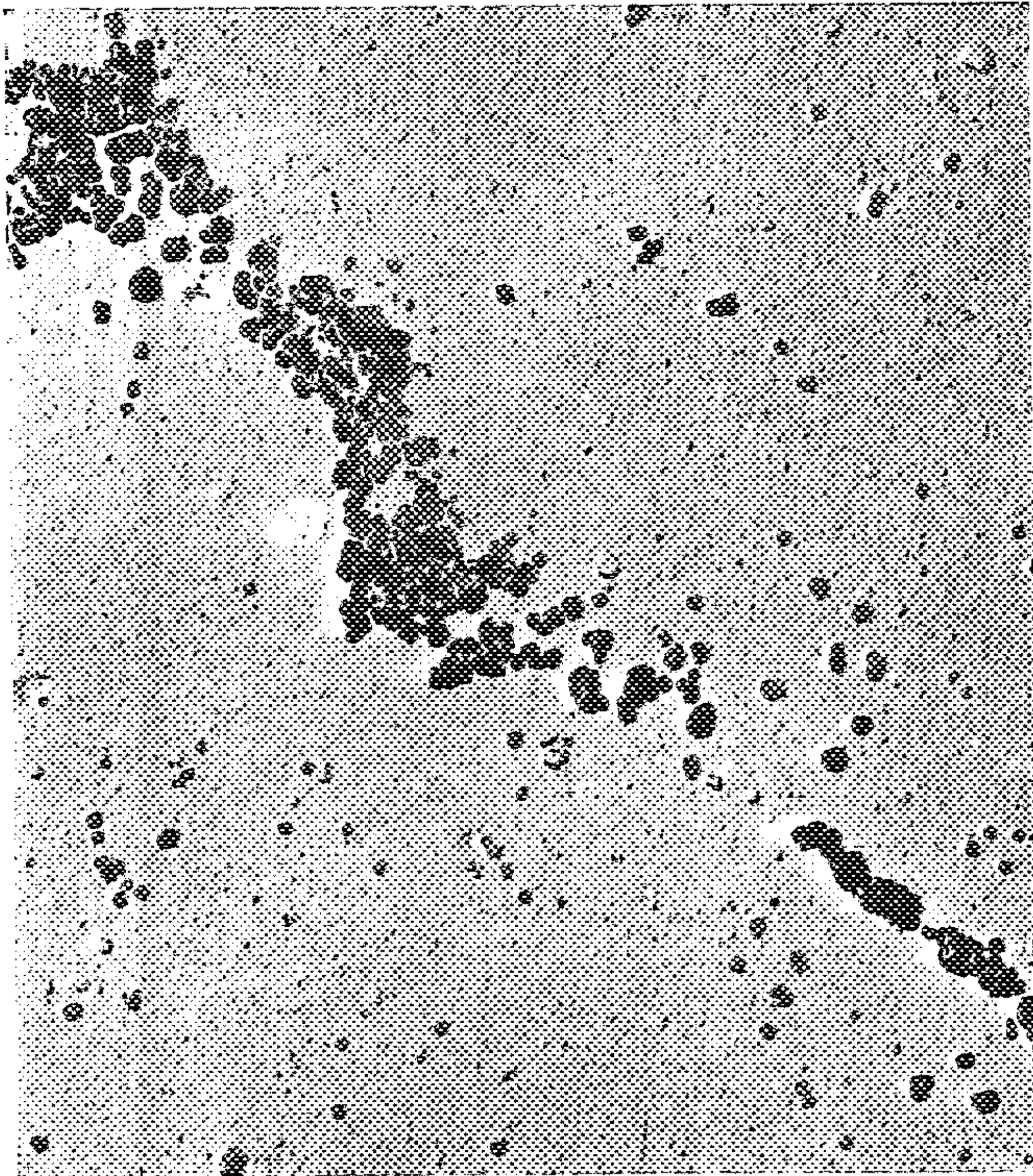


Fig. 1. — Particules d'oxyde (G × 8 000).



Fig. 2. — Paillettes transformées en oxyde (G × 16 000).

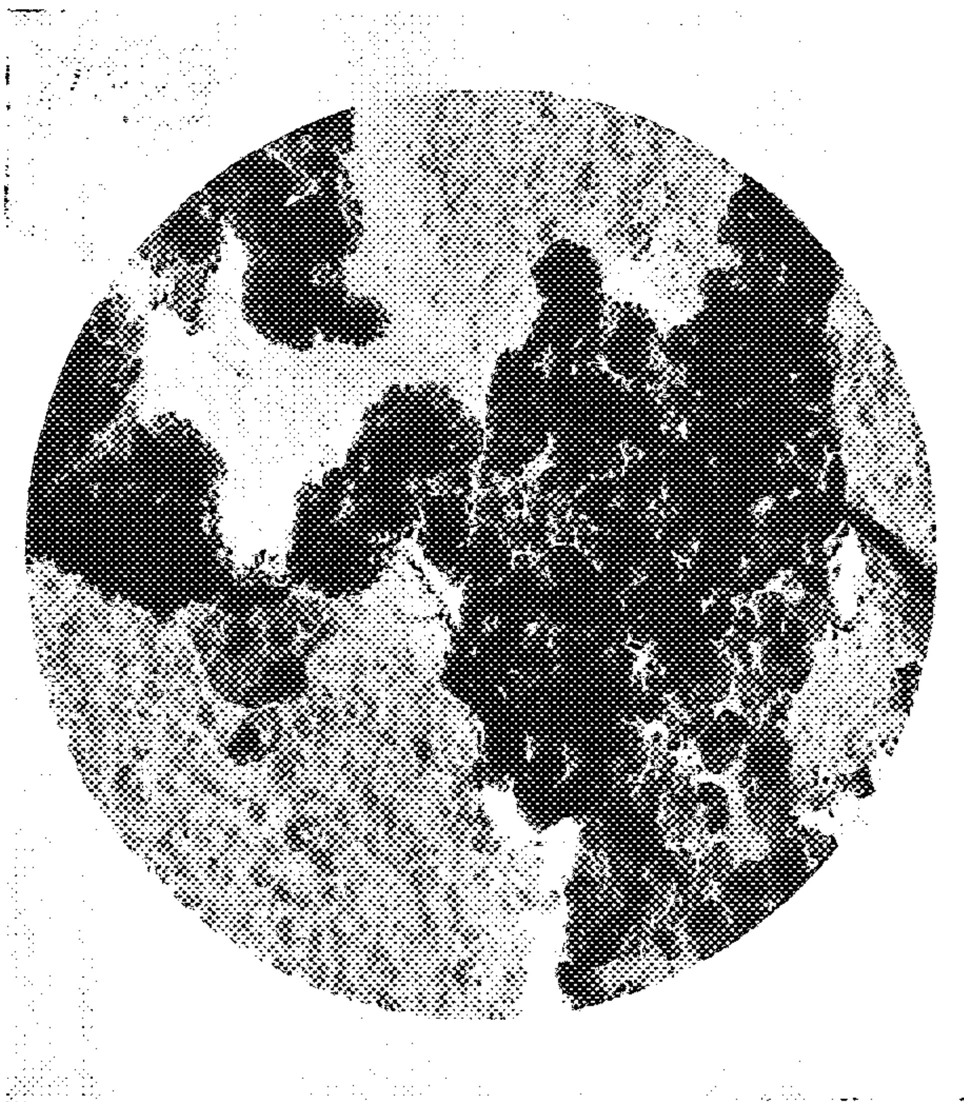


Fig. 3. — Particules d'oxyde (G × 30 000).

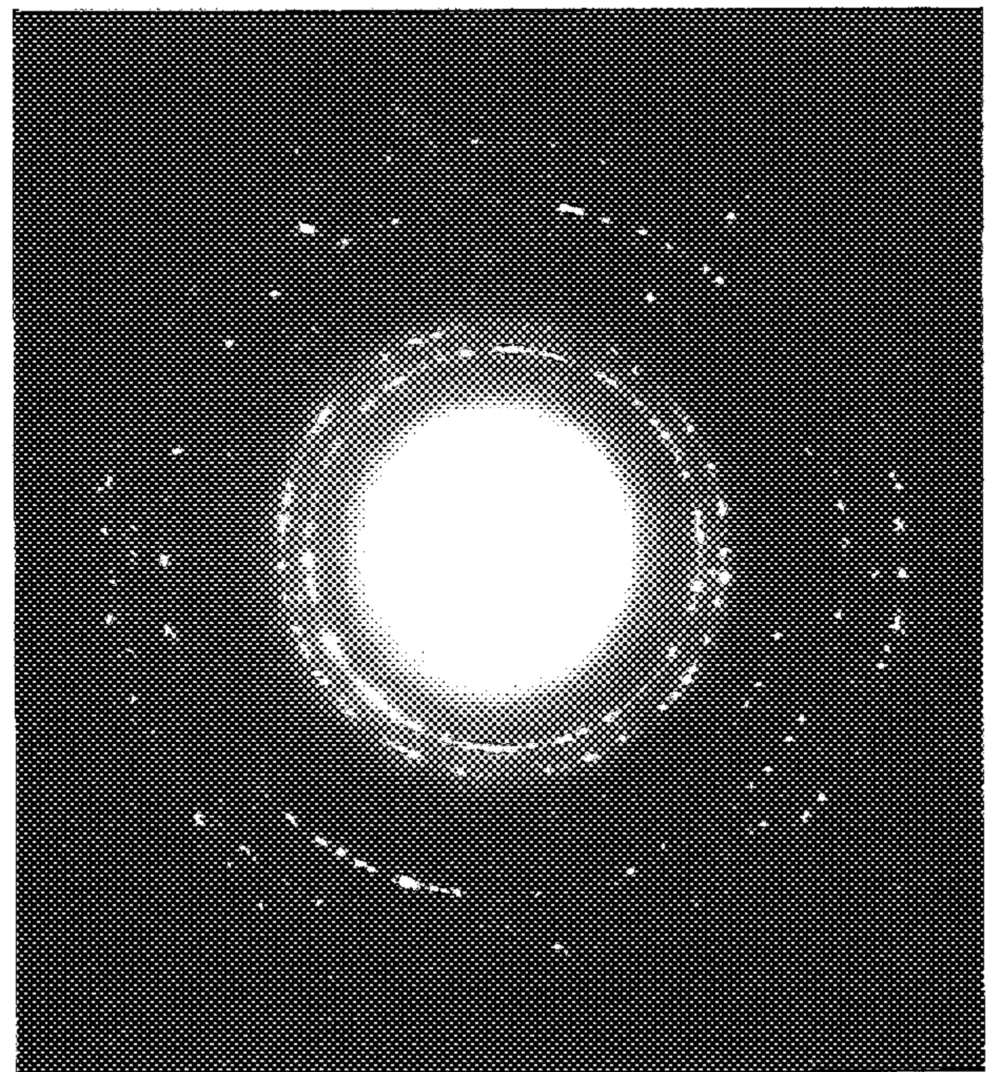


Fig. 4. — Microdiffraction de la figure 3.

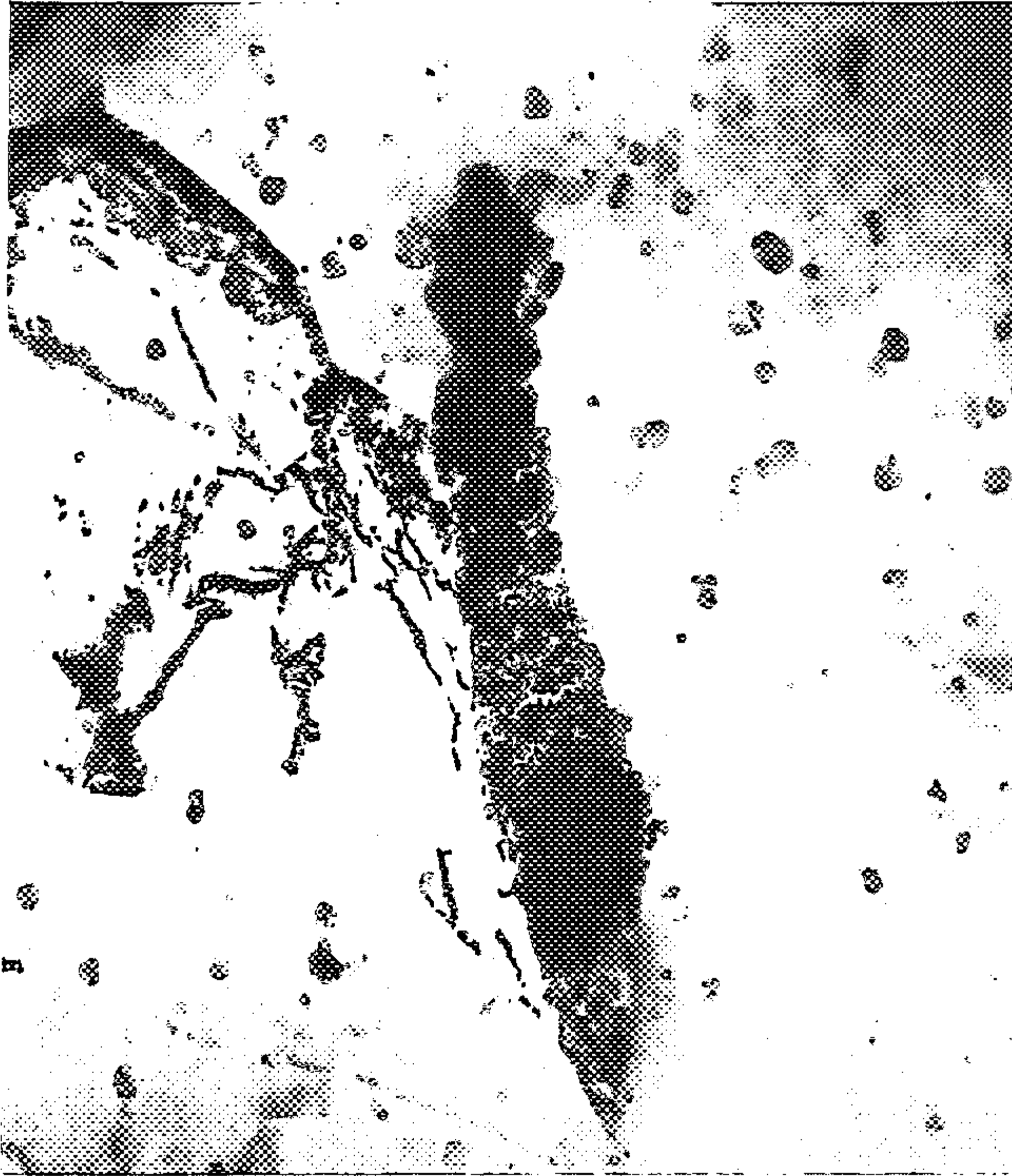


Fig. 5. — Particules d'oxyde et agrégat (G × 16 000).

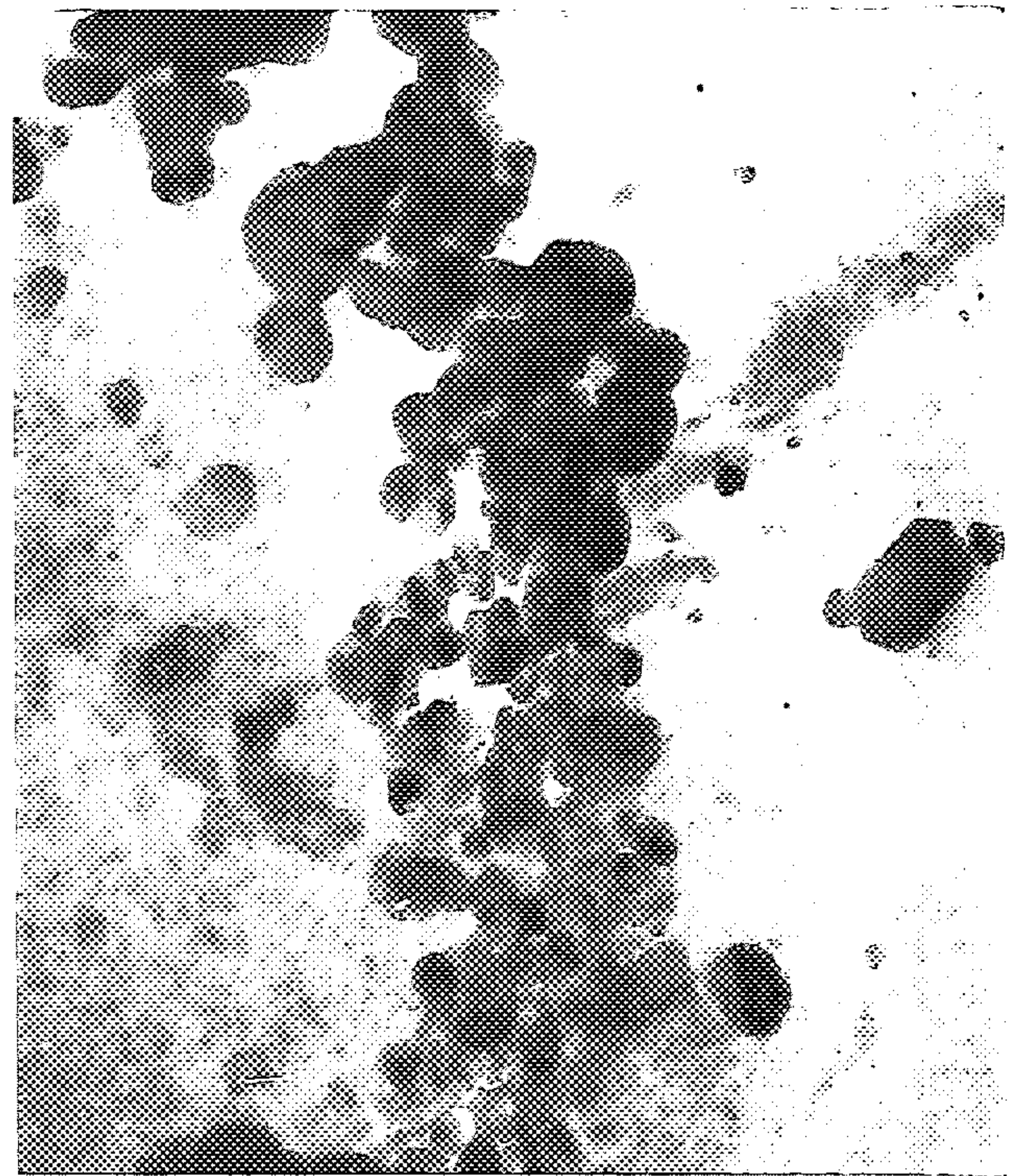


Fig. 6. — Agrégat (G × 55 000).



Fig. 7. — Paillettes transformées en oxyde (G × 55 000).



Fig. 8. — Interaction des dislocations et des particules d'oxyde (G × 60 000).

en des images qui se comparent aisément aux précédentes. Par rapport aux répliques d'extraction, les micrographies de coupes minces présentent l'avantage de mettre en évidence les dislocations du métal et leurs interactions avec les particules d'oxyde (*fig.* 8). Elles permettent également, grâce à la microdiffraction, de déterminer les orientations et les limites des cristaux de béryllium présents dans la préparation et l'un des résultats des observations que nous avons effectuées, a été d'établir qu'il n'existe pas dans les joints de grains des tôles minces, de barrière continue d'oxyde.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) A. Saulnier et P. Mirand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 709.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du méthacrylate de méthyle par les composés organomagnésiens.* Note (*) de M. **Georges Champetier**, Mme **Ordibehecht Merat-Ghaznavi** et M. **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Étude de la polymérisation du méthacrylate de méthyle, en solution dans l'éther éthylique, amorcée par C_6H_5MgBr, C_2H_5MgBr et $(C_2H_5)_2Mg$. Comparaison du rendement global et du rendement en polymère cristallin insoluble dans l'acétone, en fonction de la nature de l'initiateur et de la concentration des réactifs.

Fox et coll. [1] ont obtenu des polyméthacrylates cristallins, soit par polymérisation radicalaire, soit par polymérisation anionique à l'aide du 9-fluorényl-lithium, en opérant à basse température. Récemment, Miller et coll. [2] ont préparé des polymères analogues en amorçant la réaction par des réactifs de Grignard. Il nous est possible d'apporter quelques précisions à ce sujet à la suite de recherches que nous avions entreprises indépendamment dans le cas de polymérisations effectuées en solution dans l'éther éthylique. Les polymères obtenus ont été fractionnés par dissolution sélective. On peut ainsi isoler une fraction insoluble dans l'acétone à chaud et soluble dans le chloroforme alors que les polymères amorphes préparés par polymérisation radicalaire sont solubles dans l'acétone même s'ils ont des masses moléculaires plus élevées.

Les polymérisations ont été effectuées en atmosphère d'azote dans un appareil plongé dans un bain réfrigérant. A la solution de méthacrylate de méthyle dans l'éther (1 à 6 moles/l), refroidie à —50°, est ajoutée la solution éthérée d'organomagnésien à 20° (0,067 à 0,5 mole/l), de façon à ce que le volume total soit toujours de 90 ml. Le mélange est rendu rapidement homogène par une agitation énergique. Une élévation brusque de température se produit, tandis que le polymère formé précipite. Après 15 mn de réaction, l'initiateur organomagnésien est décomposé par une solution aqueuse diluée de chlorure d'ammonium. Ce polymère est lavé à l'eau, puis filtré et séché. Il est purifié par dissolution dans le chloroforme, filtration et reprécipitation par le méthanol. La fraction demeurée soluble peut être récupérée par précipitation par l'eau. Le polymère insoluble dans le méthanol est extrait par l'acétone froide, puis l'acétone chaude au Kumagawa. Le résidu demeure soluble dans le chloroforme. Les mesures de viscosité intrinsèque sur les différentes fractions ont été effectuées dans ce solvant à la température de 20°.

Les polymérisations amorcées par le bromure de phénylmagnésium et par le bromure d'éthylmagnésium présentent un certain nombre de points communs. Le rendement en polymère croît avec la concentration en initiateur. En outre, il est nécessaire d'opérer avec une concentration assez élevée en initiateur pour avoir un rendement appréciable. Ainsi, pour

Initiateurs : P, C_6H_5MgBr; E, C_2H_5MgBr; S, $(C_2H_5)_2Mg$. Température : — 50°.

Essai.	Monomère (mole/l).	Initiateur (mole/l).	Température maximale atteinte (°C).	Rdt (%).	Fraction soluble (%).	F fraction insoluble (°C).	η fraction insoluble.
P_1	3	0,333	-	100	39	185	-
P_2	4,44	0,333	0	92	37	205-215	0,446
P_3	6	0,333	38	54	16	270	1,68
P_4	4,44	0,167	−43	11	0	-	-
P_5	4,44	0,282	−35	38	-	-	-
E_1	1	0,333	−40	40	-	-	-
E_2	2	0,333	+10	82	10	275	-
E_3	3	0,333	+19	63	20	215-220	0,826
E_4	4,44	0,333	+20	80	40	210	1,36
E_5	6	0,333	−22	35	43	250	2,2
E_6	4,44	0,067	−49	2	-	-	-
E_7	4,44	0,167	−35	20	87	220	2,12
E_8	4,44	0,250	−18	40	86	210	3,5
E_9	4,44	0,500	+35	90	-	-	-
S	4,44	0,250	+37	83	29	270	3,07

un rapport [M]/[I] de la concentration en monomère [M] à la concentration en initiateur [I] inférieure à 1 %, il n'y a pratiquement pas de polymère formé. Il faut que [M]/[I] soit voisin de 10 % pour obtenir un rendement de polymérisation de l'ordre de 80 %. Toutefois, ce rapport n'intervient par seul. Le rendement en polymère semble passer par un maximum pour une concentration déterminée en monomère. Enfin, la masse moléculaire du polymère insoluble dans l'acétone croît avec la concentration en monomère.

Les diverses fractions : soluble dans le méthanol, soluble dans l'acétone à froid, soluble dans l'acétone à chaud, soluble dans le chloroforme ont des températures de fusion et des masses moléculaires croissantes. Cependant, les polymérisations amorcées par les deux organomagnésiens présentent quelques différences. D'une part, la température de fusion et la masse moléculaire du polymère non fractionné augmentent beaucoup plus rapidement avec la concentration en monomère dans le cas de l'amorçage par l'organomagnésien phénylé que dans celui de l'organomagnésien éthylé. D'autre part, dans les mêmes conditions de concentrations, l'amorçage par le dérivé aliphatique conduit à des masses moléculaires et à des températures de fusion plus élevées, alors que les différences de masses moléculaires sont plus importantes entre les fractions de solubilité différente, dans le cas de l'amorçage par le dérivé aromatique.

Les polymérisations effectuées à la température initiale de + 25° en amorçant avec le bromure de phénylmagnésium donnent un rendement en polymère insoluble dans l'acétone à chaud beaucoup plus élevé que celles effectuées à — 50°. Avec le bromure d'éthylmagnésium, la différence est beaucoup moins sensible.

Essai.	Température initiale (°C).	Fractionnement : % de fraction soluble dans				F fraction soluble $CHCl_3$ (°C).
		CH_3OH.	acétone froide.	acétone chaude.	$CHCl_3$.	
P_2....	−50	31,2 (0,048) (*)	15,6 (0,075)	16,5 (0,32)	37 (0,446)	205-215
E_4....	−50	45 (0,94)		14 (0,95)	40 (1,36)	210
P_6....	+25	18,5	18,5	10,5	52,5	250
E_{10}...	+25	0	0	25	75 (2,45)	270-280
S.....	−50	53,5		17	29 (3,07)	270

(*) Les nombres entre parenthèses indiquent la viscosité intrinsèque η (100 ml/g). Pour P_6 et E_1 mêmes concentrations que E_8.

Lorsque l'initiateur est du diéthylmagnésium, dans les mêmes conditions de concentrations et de température, le rendement global en polymère est beaucoup plus élevé qu'avec les organomagnésiens mixtes, mais le rendement en polymère insoluble dans l'acétone à chaud demeure comparable.

Les polyméthacrylates de méthyle obtenus par amorçage avec les organomagnésiens mixtes éthylés et phénylés présentent des différences de cristallinité marquées, observables sur les films préparés par évaporation de leurs solutions chloroformiques. L'amorçage par le bromure de phénylmagnésium à basse température (— 50°) donne un polymère dont le cliché de diffraction de rayons X est celui d'une substance microcristalline dont les cercles de Debye-Scherrer correspondent aux distances réticulaires de 3,0, 5,5, 6,5 et 7,8 Å. Les polymères habituels amorphes donnent seulement des halos diffus correspondant à des équidistances moyennes de 3 et 6,7 Å environ. Les polymères obtenus par amorçage avec le bromure d'éthymagnésium ont des clichés de diffraction de rayons X qui se rapprochent beaucoup plus de celui du polyméthacrylate de méthyle amorphe, mais avec des renforcements des halos qui permettent néanmoins de les distinguer de ce dernier.

Ce fait, lié à leur insolubilité dans l'acétone à chaud qui indique des interactions macromoléculaires particulièrement fortes, permet de supposer qu'il s'agit, comme dans le cas de l'amorçage par le bromure de phénylmagnésium, d'un polyméthacrylate de méthyle stéréorégulier dont la cristallinité pourra être sans doute accrue par des traitements de recuit ou de gonflement appropriés.

(*) Séance du 23 mai 1960.

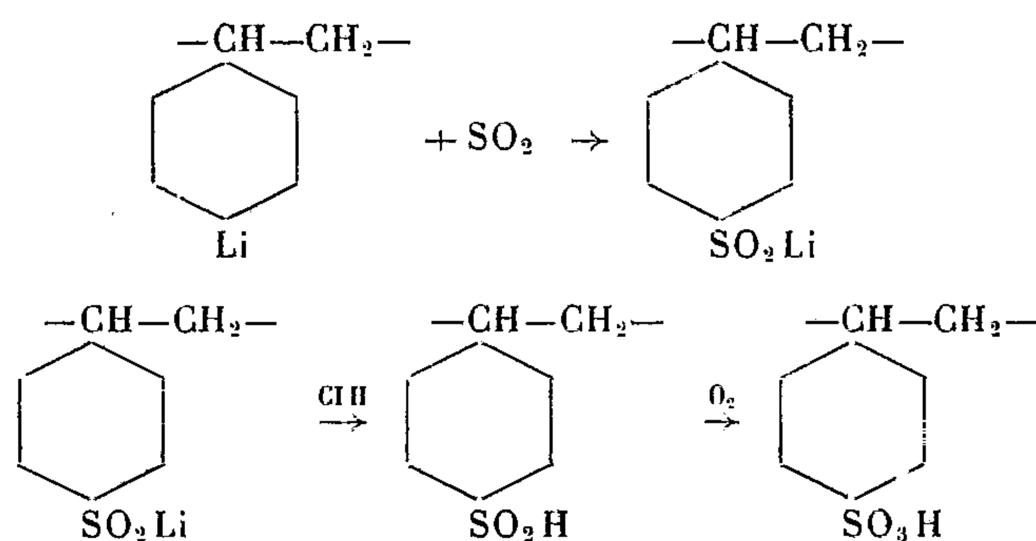
(1) T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell et J. D. Stroupe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1768.

(2) R. G. F. Miller, B. Mills, P. A. Small, A. Turner Jones et D. G. Wood, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 1323.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une préparation d'acide polystyrèneparasulfonique.* Note (*) de M. **Bertrand Houel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action de l'anhydride sulfureux sur le polyparastyryllithium conduit à l'acide sulfinique oxydable spontanément en acide polystyrèneparasulfonique.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



La préparation du polystyryl-lithium et sa transformation en acide carboxylique a fait l'objet d'une Note précédente [1].

L'ensemble de la préparation est effectué dans l'appareillage décrit antérieurement, l'anhydride carbonique étant remplacé dans ce cas par de l'anhydride sulfureux.

Le polystyryl-lithium débarrassé par filtration et lavage au benzène de l'excès de butyl-lithium est mis en suspension dans le benzène et vivement agité; l'atmosphère inerte est remplacée progressivement par une atmosphère d'anhydride sulfureux sec.

La réaction se manifeste par les mêmes effets que lors de la carbonation; elle est poursuivie pendant 3 h.

Le mélange est ensuite filtré, le solide séché et dissous dans un mélange eau-pyridine à 20 % de pyridine. La solution obtenue, opalescente et visqueuse est filtrée.

Le polymère, précipité par un large excès d'acide chlorhydrique N, est lavé à l'eau distillée. C'est un solide blanc qui jaunit au cours du séchage; il est hygroscopique, soluble dans les bases pour donner des solutions visqueuses et opalescentes.

Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	S %.
Théorique..........	52,16	4,38	17,41
Trouvé.............	60,98	5,26	13,38

Indice d'acide théorique : 305; trouvé : 217.

Le notable écart entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées s'interprète facilement par la présence dans le polymère de motifs styréniques non substitués (environ 22 % en masse) pouvant provenir d'une réaction incomplète du lithien sur l'anhydride sulfureux.

La présence de noyaux aromatiques monosubstitués est d'ailleurs confirmée par l'analyse spectrale infrarouge.

L'analyse élémentaire, compte tenu de cette présence, révèle la transformation pratiquement complète des groupes sulfiniques en groupes sulfoniques par oxydation spontanée.

Le spectre d'absorption infrarouge comporte les bandes suivantes :

— bande d'absorption des hydroxyles associés entre 3,8 et 4,10 μ;

— bandes caractéristiques des vibrations de la liaison C=C du cycle aromatique à 6,23 et 6,70 μ;

— bande caractéristique des dérivés aromatiques substitués en para à 12 μ;

— bandes caractéristiques des dérivés aromatiques monosubstitués à 13,25 et 14,30 μ;

— bandes caractéristiques des vibrations symétrique et asymétrique du groupement SO_2 à 7,60 et 8,45 μ;

— bande de vibration de la liaison S=O à 9,65 μ.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) B. Houel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2209.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur un hydrate de l'éthanol.* Note (*) de M. **Guy Vuillard** et Mlle **Nicole Satragno**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude par analyse thermique à l'échauffement du système binaire eau-alcool éthylique met en évidence un phénomène péritectique sur la branche de glace, à — 74°. L'hydrate à fusion non congruente qui correspond à ce phénomène répond à la formule $C_2H_5OH, 5H_2O$. Il se forme facilement au cours du réchauffement des mélanges.

L'étude des équilibres solide-liquide du système binaire eau-éthanol a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Ceux de Raoult ([1]), de Tarasenkow ([2]), concernent un intervalle restreint de concentration. Plus récemment, Lalande ([3]) a donné un tracé complet des branches de liquidus; mais cet auteur exprime des réserves sur la précision de ses mesures aux températures inférieures à — 50° C.

Nous avons entrepris une étude détaillée de ce binaire, en nous appliquant à la recherche de la cristallisation dans des mélanges souvent très difficilement cristallisables. La méthode d'analyse thermique différentielle employée a déjà été décrite ([4]). La réitération des courbes d'échauffement a permis de suivre, dans tous les cas, les progrès de la cristallisation. Les températures de fin de fusion ont été déterminées par analyse thermique directe avec, pour agitation, le déplacement vertical d'une spirale de verre autour de la soudure froide du couple thermométrique.

L'alcool rigoureusement anhydre se solidifie facilement par refroidissement un peu au-dessous de — 120°. La température de fusion s'établit à — 114,7° C. Par contre, les mélanges contenant de petites quantités d'eau cristallisent lentement et incomplètement. Nous avons observé un point d'eutexie aux coordonnées suivantes :

$$T_e = -124,5\,^{\circ}\mathrm{C}. \qquad \text{Composition pondérale : } C_e = 92\ \%\ \text{d'éthanol.}$$

Le palier d'eutexie est visible sur les courbes d'échauffement entre les compositions 50 et 99,5 %.

Dans les solutions diluées et pour toutes les concentrations allant de 0 à 80 %, un phénomène thermique très important s'est manifesté à la température de — 74° C. Ce phénomène correspond à la transition d'un hydrate de l'éthanol. Le point péritectique se trouve sur la branche de glace aux coordonnées suivantes :

$$T_p = -74\,^{\circ}\mathrm{C}, \qquad C_p = 82\ \%.$$

Cette transition est ici signalée pour la première fois.

Dans les mélanges compris entre 0 et 32 %, la cristallisation est rapide et se produit souvent au cours du refroidissement. L'analyse thermique montre à l'échauffement un palier net et régulier dont la durée croît avec la concentration des mélanges.

Pour les concentrations supérieures à 33 %, la cristallisation devient difficile et le phénomène de transition n'apparaît pas normalement sur les courbes de premier échauffement. Le mélange liquide, refroidi et maintenu plusieurs jours entre — 180 et — 80°, est partiellement solidifié en cristaux transparents. L'analyse thermique ne révèle alors pas de palier à — 74°. La courbe est interrompue vers — 68° par un accident en forme de ∾ dont nous avons représenté sur la figure la température

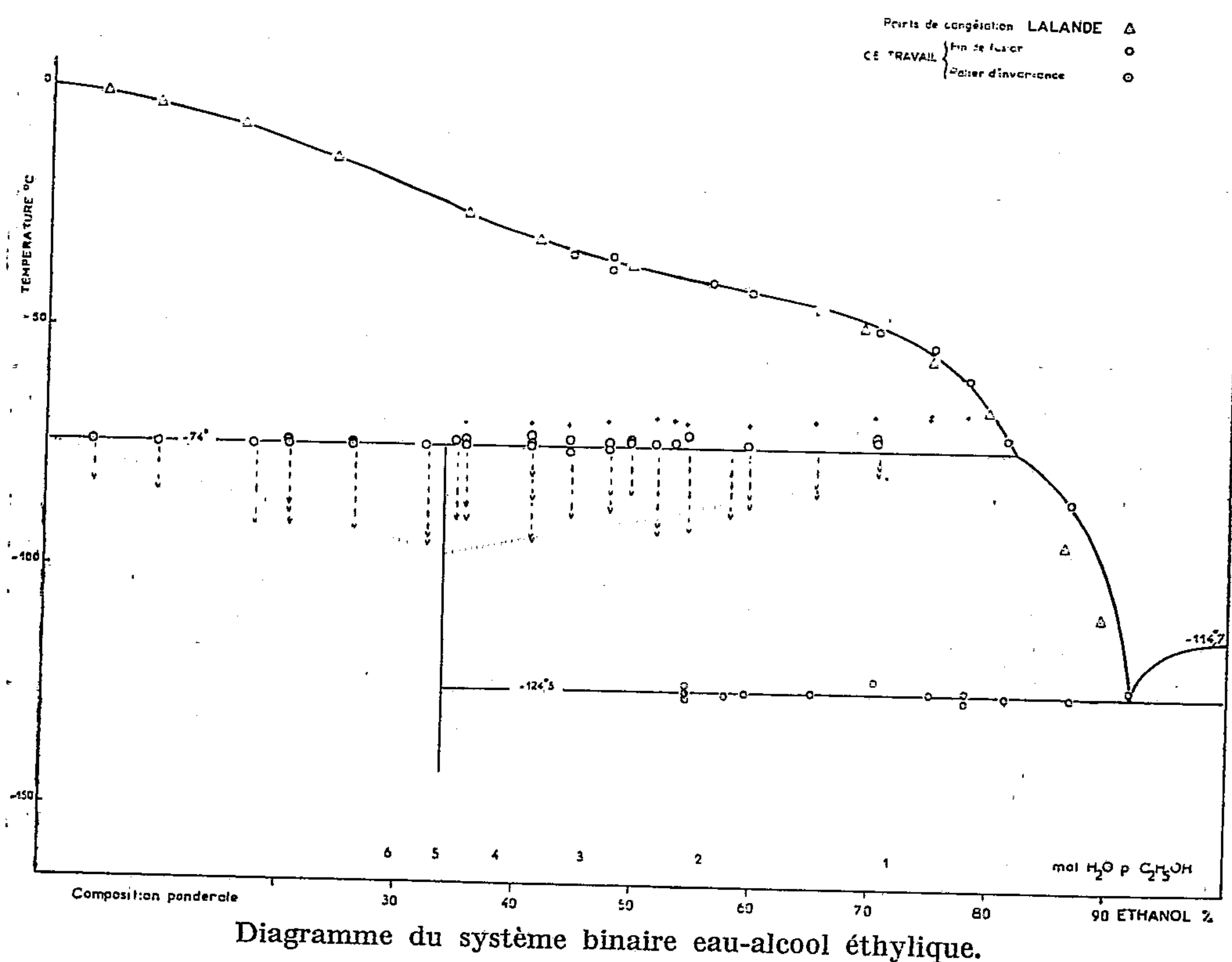


Diagramme du système binaire eau-alcool éthylique.

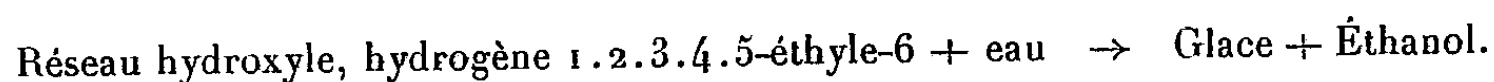
initiale par un signe +. La température cesse de croître assez brusquement et redescend rapidement de quelques degrés. Si, à ce moment, le mélange est trempé par un refroidissement dans l'azote liquide, puis maintenu quelque temps vers — 90°, la cristallisation change d'aspect. Une nouvelle courbe d'analyse thermique montre alors un palier à — 74°. Ce palier est plus régulier et plus long si l'on prend soin de « recuire » le mélange plusieurs jours à — 80°. Au-delà de 70 %, le palier devient moins net et tend à s'étaler de — 74 à — 66°. Vers 80 %, il se confond avec la fin de fusion.

La figure rassemble nos résultats et porte aussi ceux obtenus par Lalande ([3]).

Une étude des durées de palier de transition a permis de construire le diagramme de Tammann qu'on voit sous l'invariant de — 74°. Seuls les

paliers horizontaux et reproductibles ont été pris en considération et représentés par une flèche. Le maximum de l'effet thermique apparaît vers 34 % et la composition la plus voisine est celle du pentahydrate : $C_2H_5OH, 5H_2O$. Cette formule s'explique bien si l'on admet que la structure de l'hydrate de l'éthanol s'apparente, d'une part, à la glace hexagonale, d'autre part, aux chaînes hydroxylées dont l'existence est démontrée dans les alcools cristallisés.

Il est vraisemblable que les molécules d'éthanol contribuent à la formation d'un réseau hexagonal à liaisons hydroxyles où un sommet sur six est occupé par un radical éthyle. La transition se ferait donc suivant la réaction


Réseau hydroxyle, hydrogène 1.2.3.4.5-éthyle-6 + eau → Glace + Éthanol.

Cette réaction est difficilement réversible parce que les molécules d'éthanol ne peuvent plus pénétrer dans les cristaux de glace lorsque celle-ci a pris sa forme compacte. L'alcool ne réagit que sur la périphérie des cristaux, formant une simple couche de pentahydrate. Le phénomène serait donc péritectique : fusion autour de la glace.

Pour les concentrations inférieures à 33,75 %, un refroidissement rapide évite la formation de cristaux de glace importants sans empêcher la cristallisation de l'hydrate. Par suite, le phénomène de transition apparaît dans toute son ampleur sur la courbe d'échauffement et la durée de palier correspond au temps où coexistent : hydrate, glace et solution.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) RAOULT, *Comptes rendus*, 90, 1880, p. 865 et 124, 1897, p. 885.

(2) TARASENKOW, *Angew. Chem.*, 41, 1928, p. 704.

(3) LALANDE, *Thèse*, Paris, 1934.

(4) VUILLARD, *Thèse*, Paris, 1957 et *Ann. Chim.*, [13], 2, 1957, p. 233.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de poudre de cobalt métallique par pyrolyse de sels d'acidopentammines cobaltiques.* Note de M. **Michel Figlarz**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons préparé des poudres de cobalt métallique morphologiquement différentes par pyrolyse en atmosphère d'hydrogène d'une série de complexes de ce métal.

La décomposition thermique est suivie par analyse thermogravimétrique comme précédemment [1] avec cependant de légères modifications dans le mode opératoire : la décomposition conservant son caractère explosif en atmosphère d'hydrogène, on opère avec des nacelles d'un type spécial mises au point par nous. Il s'agit de nacelles cylindriques à fond plat

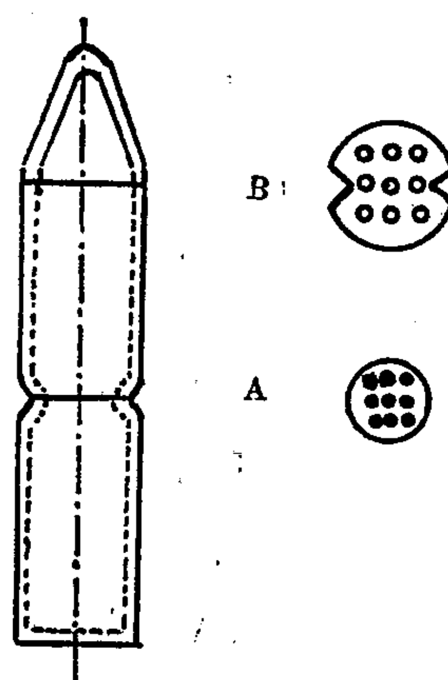


Fig. 1.

de 40 mm de hauteur et d'un diamètre de 10 mm portant à mi-hauteur un étranglement circulaire sur lequel repose un couvercle perforé A en platine, la nacelle est coiffée d'un deuxième couvercle B (*fig.* 1).

On peut ainsi opérer sur des prises d'essai de 50 mg sans qu'aucune projection ne vienne perturber la mesure, toutefois avec le dérivé propionato $[Co(NH_3)_5CH_3CH_2CO_2](NO_3)_2$ la prise d'essai doit être réduite de moitié.

On opère sous un très faible débit d'hydrogène de l'ordre de 0,4 l/h.

L'examen des courbes thermogravimétriques montre des différences notables dans le comportement de ces sels (*fig.* 2).

L'explosion se produit entre 185 et 205° C, avec un caractère moins accentué pour le nitrate d'acétatopentammine cobaltique.

Le nitrate de carbonatopentammine cobaltique conduit après l'explosion à l'oxyde CoO à 185°; on observe un palier jusque 220°, température à laquelle débute la réduction de l'oxyde pour aboutir au cobalt vers 300° C. On poursuit alors la réduction jusqu'à 350° afin d'obtenir un produit absolument exempt d'oxyde.

Le nitrate de formiatopentammine cobaltique conduit après l'explosion à l'oxyde Co_3O_4 à 190°, ce dernier est réduit lentement pour aboutir à CoO à 265°; la vitesse de réduction s'accélère alors pour conduire au métal vers 300°. La réduction est poursuivie jusqu'à 375°.

Le nitrate d'acétatopentammine cobaltique conduit après l'explosion à un mélange d'oxydes $Co_3O_4 + CoO$ qui est lentement réduit pour

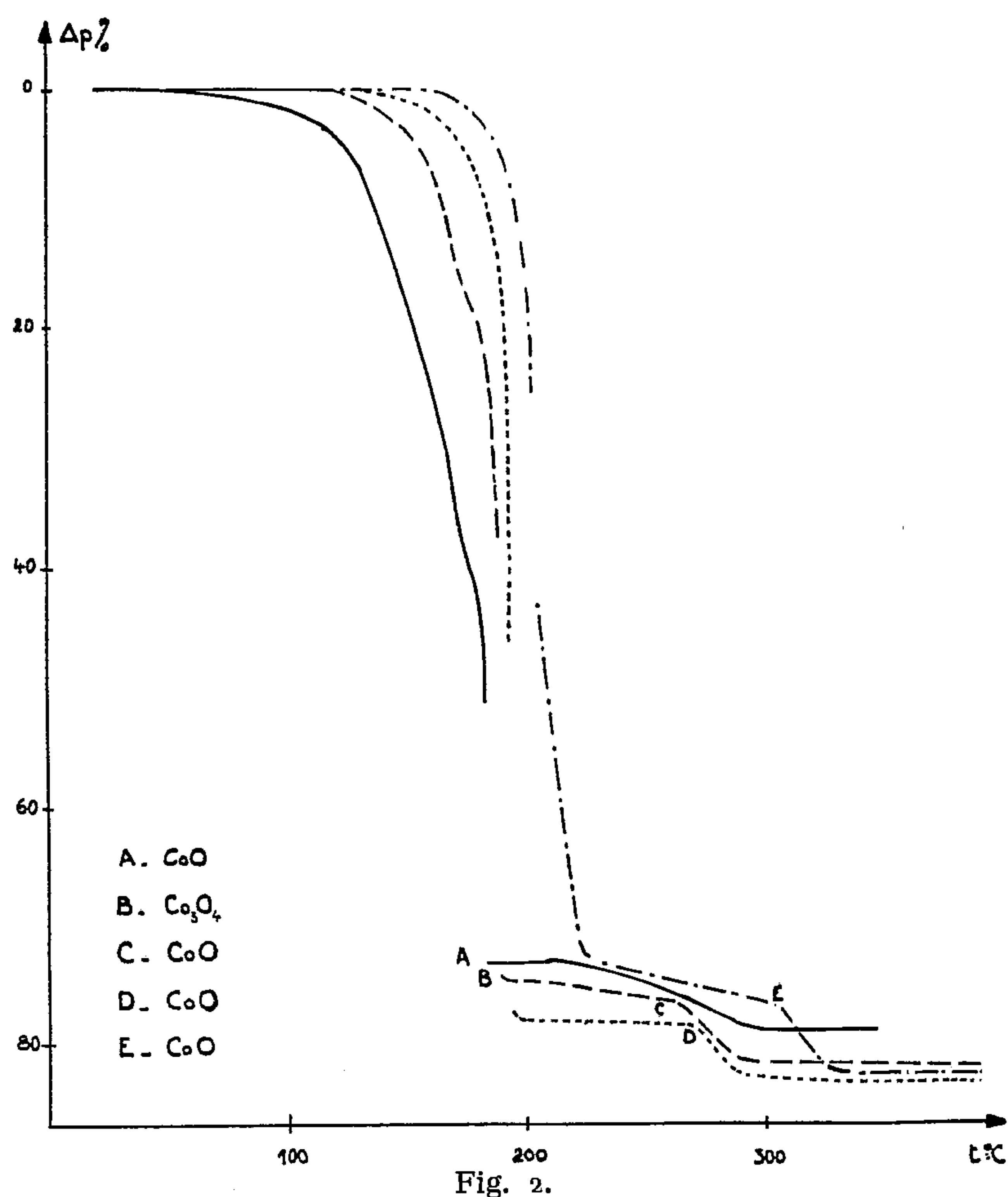


Fig. 2.

——— $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3, \frac{1}{2}H_2O$,

– – – – $[Co(NH_3)_5HCO_2](NO_3)_2$,

—·—·— $[Co(NH_3)_5CH_3CO_2](NO_3)_2$,

········ $[Co(NH_3)_5CH_3CH_2CO_2](NO_3)_2$.

donner CoO vers 310°. La pyrolyse en atmosphère d'azote conduisait déjà à ce mélange [1]. Le métal est obtenu à 330° mais la réduction est continuée jusqu'à 400°.

Le dernier terme de notre série, le nitrate de propionatopentammine cobaltique se décompose plus vivement encore, ce qui motive une prise d'essai réduite de moitié. L'examen des courbes montre qu'après l'explosion à 195° C on obtient un mélange $Co_3O_4 + CoO$ comme c'était le cas

en atmosphère d'azote [1], CoO est nettement mis en évidence à 270° après réduction du mélange. On aboutit au métal vers 300°. La réduction est poussée jusqu'à 375°.

Dans tous les cas le résidu obtenu est une poudre grise, ferromagnétique.

L'examen des courbes de thermogravimétrie montre encore, qu'au cours du refroidissement sous courant d'hydrogène les différentes poudres retiennent des quantités importantes d'hydrogène, pouvant aller jusqu'à 10 % en poids de cobalt.

Une première étude radiocristallographique montre qualitativement des différences morphologiques importantes suivant les échantillons.

Une étude quantitative est actuellement en cours, pour déterminer la proportion de cobalt hexagonal et de cobalt cubique, les défauts de structures (imperfections résultant de la croissance ou des déformations) et enfin pour mesurer la taille des grains.

En liaison avec cette étude un essai d'interprétation des propriétés catalytiques, à la lumière des résultats obtenus, est en cours d'élaboration.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) M. Figlarz, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2780.

(*Laboratoire de Chimie I, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction des alumines α et γ par l'hydrure de lithium.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Léon Debray**, présentée par M. Paul Pascal.

Réducteur de choix en milieu organique, l'hydrure de lithium n'a été utilisé qu'exceptionnellement par voie sèche, bien que la possibilité de l'obtenir à l'état liquide, sans dissociation notable, dès 680° C laissait prévoir une grande réactivité chimique.

L'étude de la réduction de l'alumine par LiH a été précédée par une investigation radiocristallographique des systèmes Al-Li et Al_2O_3-Li_2O.

Le système Al-Li comporte deux binaires, déjà mis en évidence par A. Muller ([1]) et K. Schubert ([2]) par analyse thermique : LiAl et Li_2Al. Celui-ci se présente sous deux formes allotropiques : α et β, la première métastable à température ordinaire par rapport à la seconde; $Li_2Al\,\beta$ semble cristalliser sous forme quadratique ($c/a = 0{,}805$).

Le système Al_2O_3-Li_2O laisse apparaître un pentaaluminate $LiAl_5O_8$, de type spinelle désordonné, et un métaaluminate $LiAlO_2$, cubique centré, de groupe d'espace O^8-$I4_13$.

La réduction du corindon par l'hydrure de lithium débute à 530° C. La nature des phases obtenues et leur importance relative dépendent de la température, de la durée de chauffe et du rapport moléculaire LiH/Al_2O_3. L'étude a été effectuée à la fois par diffraction X et par voie chimique; un procédé d'analyse inédit par chloruration permet de doser sélectivement l'aluminium et le lithium présents à l'état métallique.

A titre d'exemple le tableau suivant donne les phases mises en évidence après réaction complète à 700° C :

$\frac{LiA}{Al_2O_3}$.	Al_2O_3.	$LiAl_5O_8$.	$LiAlO_2$.	Al.	LiAl.	Li_2Al-α.	Li_2Al-β.	Li.
$\frac{1}{3}$	F	f	ttf	–	–	m	–	–
1	F⁻	f⁺	tf	ttf	–	F	–	–
2	m	f⁺	f	f	–	TF	–	–
3	tf	m	F	m	–	m⁺	–	–
4	–	f	TF	F	–	–	–	–
6	–	tf	TF	ttf	ttf	–	–	–
8	–	ttf	TF	ttf	m⁻	–	tf	tf
9	–	–	TF	–	f	ttf	f⁻	f
10	–	–	TF	–	ttf	f⁻	m	f⁺

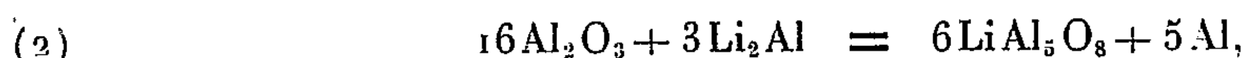
Une étude minutieuse des résultats obtenus, jointe à celle de l'action de LiAl et de Li_2Al sur Al_2O_3 et sur les deux aluminates nous a permis de proposer un mécanisme de réaction :

1° La première étape est la formation d'une phase liquide de composition voisine de Li_2Al :

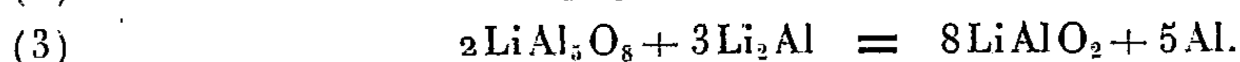


$$(1) \qquad 16\,Al_2O_3 + 10\,LiH = 2\,Li_2Al + 6\,LiAl_5O_8 + 5\,H_2.$$

2° Li_2Al réduit secondairement Al_2O_3 résiduel et $LiAl_5O_8$ avec libération d'aluminium :

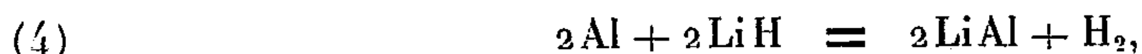


$$(2) \qquad 16\,Al_2O_3 + 3\,Li_2Al = 6\,LiAl_5O_8 + 5\,Al,$$



$$(3) \qquad 2\,LiAl_5O_8 + 3\,Li_2Al = 8\,LiAlO_2 + 5\,Al.$$

3° Pour $1 < LiH/Al_2O_3 < 8$, l'aluminium formé réagit avec l'excès d'hydrure, avec apparition successive de LiAl et de Li_2Al :



$$(4) \qquad 2\,Al + 2\,LiH = 2\,LiAl + H_2,$$



$$(5) \qquad 2\,LiAl + 2\,LiH = 2\,Li_2Al\,\alpha + H_2.$$

Au refroidissement :



$$Li_2Al\,\alpha \rightarrow Li_2Al\,\beta.$$

4° LiAl et Li_2Al réagissent avec le pentaaluminate, LiAl selon le schéma :



$$(7) \qquad 2\,LiAl_5O_8 + 6\,LiAl = 8\,LiAlO_2 + 8\,Al,$$

Li_2Al d'après la réaction (3).

5° Pour $LiH/Al_2O_3 < 8$, l'aluminium libéré donne naissance à une solution solide d'aluminium dans le lithium. Celle-ci coexiste alors avec le métaaluminate.

Le mécanisme de réduction de l'alumine γ par l'hydrure de lithium est identique au précédent. Mais la réaction débute dès 450° C et $LiAl_5O_8$ apparaît pour un taux plus faible en LiH. Cette plus grande réactivité s'explique par la similitude de structure entre $Al_2O_3\,\gamma$ et $LiAl_5O_8$: les atomes de lithium s'insèrent dans le réseau compact des atomes d'oxygène, occupant les positions tétraédriques et octaédriques disponibles.

Les résultats obtenus sont à rapprocher d'une étude antérieure de Chrétien, Freundlich, Bichara et Tourné [3] sur la réduction du corindon par l'hydrure de calcium. Dans les deux cas la réaction s'effectue avec formation intermédiaire d'aluminium. Mais alors que la réduction par CaH_2 conduit à une formation de chaux, avec LiH elle s'arrête au stade du métaaluminate $LiAlO_2$, trop stable pour donner naissance à l'oxyde Li_2O.

Notre étude montre les possibilités de l'hydrure de lithium comme réducteur par voie sèche, elle en esquisse simultanément les limites.

(*) Séance du 30 mai 1960.

[1] A. Muller, *Z. Metallk.*, 18, 1926, p. 254.
[2] K. Schubert, *Ibid.*, 41, 1950, p. 63.
[3] A. Chrétien, W. Freundlich, M. Bichara et G. Tourne, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 978.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Laboratoire de Chimie minérale A.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité de l'acide benzalpyruvique vis-à-vis du cyanure de benzyle.* Note (*) de MM. **Paul Cordier** et **Louis Jung**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide benzalpyruvique se condense équimoléculairement avec le cyanure de benzyle en milieu alcalin suivant une réaction de Michaël pour donner un semi-nitrile α-céto γ-δ-diphényladipique transformable en amide qui se cyclise en dérivé pipéridinique.

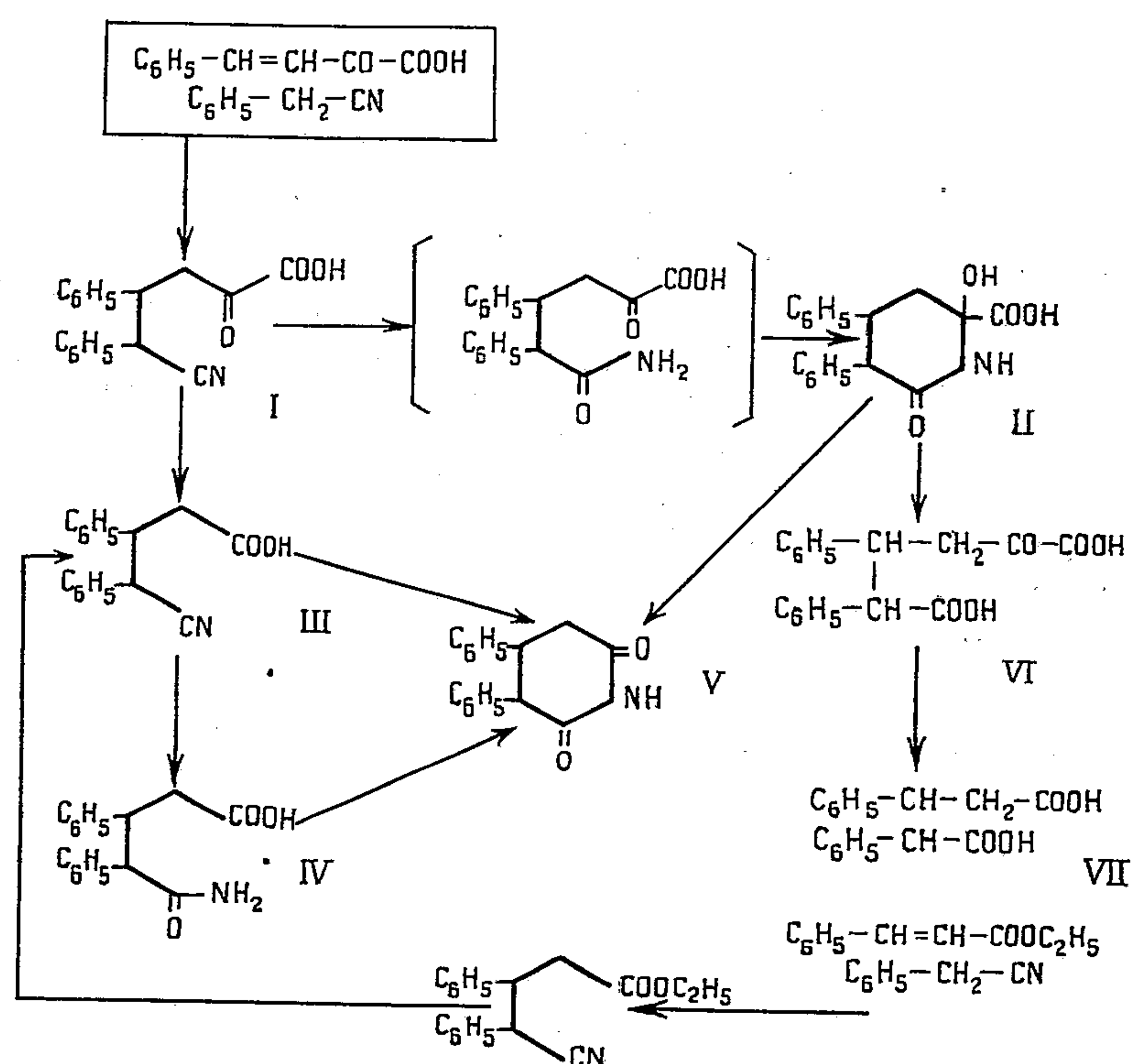
Le benzalpyruvate de potassium se condense équimoléculairement avec le cyanure de benzyle, en milieu hydroalcoolique alcalin à + 2° (concentration optimale en soude libre, 2,5 %) pour donner par une réaction de Michaël un semi-nitrile α-céto γ-δ-diphényladipique (I) à côté du composé amidé correspondant qui se cyclise avec formation de céto-2 diphényl-3.4 hydroxy-6 carboxyle-6 pipéridine (II). On obtient également, en faible quantité, un composé cristallisant peu à peu dans le milieu qui a été identifié au nitrile α-phénylcinnamique (VIII), provenant de la condensation sur le cyanure de benzyle d'aldéhyde benzoïque libéré par dégradation alcaline du benzalpyruvate de potassium.

Mode opératoire :

Le mélange alcalin hydroalcoolique de benzalpyruvate de potassium et de cyanure de benzyle est abandonné 6 jours dans une armoire frigorifique à + 2°; le liquide acidifié par l'acide chlorhydrique dilué, environ 3 N, est épuisé par l'éther. La solution éthérée, après lavage, est agitée avec une solution de bicarbonate de potassium au 1/10e; le liquide aqueux décanté est additionné d'acide chlorhydrique dilué, ce qui provoque l'apparition d'un produit huileux qui au bout de 12 h se concrétise en un dépôt solide d'aspect résineux. Le produit est traité par l'éther; une partie se dissout cependant qu'apparaît peu à peu un composé cristallin (*a*) incolore qu'on sépare après quelques heures par filtration; la liqueur éthérée évaporée laisse un résidu non cristallin (*b*). Ce résidu (*b*) est constitué iprincipalement par l'acide nitrile (I) qu'on a séparé par addition de sulfite de sodium qu donne une combinaison bisulfitique, soluble dans l'eau qu'on a hydrolysée en milieu chlorhydrique; à cet effet le résidu est redissous dans l'éther, on agite vigoureusement avec une solution de sulfite neutre de sodium au 1/10e. Cette solution est acidifiée lentement par l'acide chlorhydrique dilué, un produit résineux se sépare en petite quantité qu'on élimine par l'éther; on porte la couche aqueuse décantée à l'ébullition; peu à peu au fur et à mesure du dégagement de gaz sulfureux apparaît une huile qu'on isole, après refroidissement, par l'éther. L'évaporation du solvant laisse un composé d'aspect vitreux, qui n'a pu être obtenu cristallisé, Rdt 37 %.

La détermination du poids moléculaire de ce dernier corps par acidimétrie donne des nombres compris entre 292-295, théorie pour l'acide nitrile (I) $C_{18}H_{15}O_3N$: 293. Semicarbazone $F_{c.}$ 185-195°, poids moléculaire par acidimétrie : 351, théorie pour $C_{19}H_{18}O_3N_4$: 350. En solution alcoolique, ce composé (I) donne avec le chlorure ferrique une forte coloration verdâtre devenant bleue mauve intense par addition d'un peu d'eau. Ces faits motivent l'adoption de la structure (I) d'un semi-nitrile diphényl α-cétoadipique.

Le corps cristallisé (*a*) est obtenu avec un rendement de 43 %, $F_{dé}$ 305°. Analyse, trouvé : N % : 4,48, calculé pour $C_{18}H_{17}O_4N$: 4,5 %, poids moléculaire déterminé par acidimétrie : 312, théorie : 311. En solution alcoolique ce corps ne donne aucune coloration avec le chlorure ferrique. Nous n'avons obtenu aucune réaction avec les réactifs habituels de la fonction carbonyle; ces résultats nous ont amené à envisager pour le composé la formule (II) d'une céto-2 diphényl-3.4 hydroxy-6 carboxyle-6 pipéridine provenant de la cyclisation d'un acide amidé α-cétonique.



Nous avons complété l'étude de ces deux composés afin d'en confirmer la structure. Soumis à l'action du perhydrol en milieu sodique, l'acide nitrile cétonique (I) donne un mélange de deux acides azotés ne donnant plus de coloration avec le chlorure ferrique et qu'on a séparés par traitement benzénique à chaud : l'un insoluble F 203-205° accuse un poids moléculaire par acidimétrie de 284, ce qui correspond à l'acide amidé β-γ-diphénylglutarique (IV), poids moléculaire théorique : 283, décrit dans la littérature [1], l'autre soluble dans le solvant à chaud et cristallisant par refroidissement F 161°, poids moléculaire par acidimétrie : 266, ce qui correspond à l'acide nitrile β-γ-diphénylglutarique (III) de poids moléculaire : 265 également décrit dans la littérature et que nous avons préparé par condensation du cyanure de benzyle avec le cinnamate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium [2]; les deux produits se sont montrés identiques.

Ces deux acides azotés (III) et (IV) par chauffage en milieu acéto-chlorhydrique ou avec l'acide chlorhydrique concentré en tube scellé à 120-130° nous ont conduits à la dicéto-2.6 diphényl-3.4 pipéridine (V), F 225-226° identique comme nous l'avons vérifié expérimentalement au produit décrit dans la littérature et issu de l'hydrolyse de l'acide nitrile (III) préparé à partir du cinnamate d'éthyle et du cyanure de benzyle ([2]).

Le composé (II), soumis à l'action de la soude à 10 % à chaud pendant 30 mn ou mieux à l'hydrolyse acétochlorhydrique, conduit au diacide cétonique (VI), (α-céto γ-δ-diphényladipique) donnant en milieu hydro-alcoolique une forte coloration bleue mauve avec le chlorure ferrique, F 165°; poids moléculaire par acidimétrie 313, théorie pour $C_{18}H_{16}O_5$: 312. Ce diacide α-cétonique par action du perhydrol en milieu acétique nous a donné l'acide β-γ-diphénylglutarique (VII), F 205-207°, décrit dans la littérature ([3]); poids moléculaire par acidimétrie : 286, théorie : 284.

Par action du tétraacétate de plomb en milieu acétique, l'acide (II) donne avec un rendement de 90 % l'imide (V) (dicéto-2.6 diphényl-3.4 pipéridine) déjà décrit plus haut.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) AVERY et MACLAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2835.

(2) AVERY et MC DOLE, *J. Amer. Chem. Soc.*. 30, 1908, p. 596.

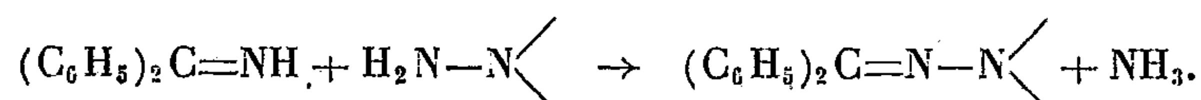
(3) AVERY et MACLAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2834.

(*Laboratoire de Pharmacie Chimique, Faculté de Pharmacie Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés N-benzhydrylés des hydrazines.* Note (*) de MM. **Roger Cantarel** et **Jacques Guenzet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le groupement —NH_2 des hydrazines réagit sur la diphénylcétimine comme celui des amines primaires, en donnant des N-benzhydrylidène hydrazines, identiques aux hydrazones de la benzophénone. Par hydrogénation catalytique, on obtient les N-benzhydrylhydrazines correspondantes.

Le groupement —NH_2, associé à une fonction alcool ([1]), ou à une fonction phénol ([2]), réagit normalement sur la diphénylcétimine. Nous nous sommes proposé d'examiner s'il en était encore ainsi lorsque ce groupement —NH_2 est directement uni à un atome d'azote, c'est-à-dire lorsqu'il appartient à une hydrazine $H_2N—N\langle$. Une seule tentative, à notre connaissance, avait été faite dans ce sens, sur un cas particulier ([3]). L'expérience nous a montré que le groupement —NH_2 des hydrazines se comporte bien, dans cette réaction, comme un groupement —NH_2 d'amine primaire :



$$(C_6H_5)_2C{=}NH + H_2N{-}N\langle \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}N{-}N\langle + NH_3.$$

Les condensations s'effectuent par simple mélange de la diphénylcétimine et de l'hydrazine et peuvent être réalisées à diverses températures. A 80°, la réaction est à peu près terminée au bout de 1 h environ.

La cinétique peut être suivie par entraînement de l'ammoniac dans une liqueur titrée acide et fait ainsi apparaître l'ordre 1, comme dans le cas des amines primaires ([4]) et des aminoalcools ([1]).

Après réaction, la masse est dissoute dans de l'alcool éthylique chaud; par refroidissement, il apparaît des cristaux de N-benzhydrylidène hydrazine.

Il est à remarquer que les N-benzhydrylidène hydrazines ainsi obtenues ne sont autres que les hydrazones correspondantes de la benzophénone.

L'hydrogénation en présence de nickel Raney, en solution alcoolique ou éthérée, conduit ensuite aisément et quantitativement aux N-benzhydrylhydrazines. Mais certaines de ces dernières bases sont instables et n'ont pu être isolées de leur solution.

Ont déjà été synthétisées par cette voie les benzhydrylidène hydrazines suivantes :

N-benzhydrylidène phénylhydrazine $(C_6H_5)_2C{=}N{—}NH{—}C_6H_5$: Aiguilles blanches, F 136°,5. Calculé %, C 83,79; H 5,92; N 10,29; trouvé %, C 83,89; H 5,88; N 10,30.

N-benzhydrylidène *p*-nitrophénylhydrazine $(C_6H_5)_2C{=}N{—}NH{—}C_6H_4{—}NO_2$: Aiguilles jaunes, F 154°,5. Calculé %, C 71,91; H 4,76; N 13,24; trouvé %, C 71,80; H 4,82; N 13,20.

N-benzhydrylidène benzoylhydrazine $(C_6H_5)_2C{=}N{—}NH{—}CO{—}C_6H_5$: Cristaux blancs, F 128°. Calculé %, C 79,98; H 5,37; N 9,33; trouvé %, C 79,39; H 5,41; N 9,40.

N-benzhydrylidène méthyl-1 phényl-1 hydrazine $(C_6H_5)_2 C=N—N (CH_3) C_6H_5$: Aiguilles jaunes, F 82°. Calculé %, C 83,88; H 6,34; N 9,78; trouvé %, C 83,75; H 6,38; N 9,95

et les benzhydryl hydrazines correspondantes :

N-benzhydryl phénylhydrazine; incolore en solution méthylique, éthylique ou éthérée; brunissant par chauffage, ou élimination du solvant sous vide ou atmosphère d'azote; non isolable sans altération.

N-benzhydryl *p*-aminophénylhydrazine : Cristaux jaune clair, $F_{déc}$ 142°. Calculé %, C 78,36; H 6,62; N 14,52; trouvé %, C 78,95; H 6,55; N 14,40.

Chlorhydrate : Cristaux blancs, $F_{déc}$ 205°. Calculé %, Cl 10,88; trouvé %, Cl 10,50.

N-benzhydryl benzoylhydrazine : Aiguilles blanches, F 177°. Base nouvelle. Calculé %, C 79,44; H 6,00; N 9,27; trouvé %, C 79,40; H 6,03; N 9,30.

N-benzhydryl méthyl-1 phényl-1 hydrazine : Cristaux blancs, F 90°. Calculé %, C 83,29; H 6,99; N 9,71; trouvé %, C 83,20; H 7,03; N 9,70.

La N-benzhydryl *p*-aminophénylhydrazine, amine primaire, condensée à son tour avec la diphénylcétimine, donne la benzhydryl-1 benzhydrylidène *p*-aminophényl-2 hydrazine : $(C_6H_5)_2 CH—NH—NH—C_6H_4—N=C(C_6H_5)_2$. Base nouvelle. Cristaux ocre-jaune, F 186°. Calculé %, C 84,73; H 6,00; N 9,27; trouvé %, C 84,69; H 6,04; N 9,20.

La benzhydryl-1 benzhydryl *p*-aminophényl-2 hydrazine, obtenue par hydrogénation catalytique de cette imine, n'est pas stable. Ses solutions, alcooliques ou éthérées, très faiblement jaunes, brunissent par chauffage, ou par concentration. La base a cependant pu être précipitée sous forme de chlorhydrate par action de HCl gazeux sur la solution éthérée : Cristaux bruns, $F_{déc}$ 255°. Calculé %, N 8,53; Cl 7,21; trouvé %, N 8,48; Cl 7,17.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) R. Cantarel et G. Charles, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 714.
(2) R. Cantarel et F. Souil, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1436.
(3) Smith et Bergstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (2), 1934, p. 2095.
(4) R. Cantarel, *Thèse*, Toulouse, 1942.

(Faculté des Sciences, Poitiers.)

MINÉRALOGIE. — *Sur un dosage, par spectrographie d'émission dans l'arc, du vanadium, du chrome, du nickel, du cobalt, du cuivre et du molybdène dans les roches argileuses.* Note (*) de M. **Pierre Maurel** et Mlle **Colette Ruppli**, présentée par M. Jean Wyart.

On amène tous les éléments de la roche, et les quantités ajoutées, dans le même état de combinaison chimique par une attaque sulfofluorhydrique. On observe une relation linéaire entre les intensités des raies émises et les concentrations des éléments en trace étudiés.

Dans les méthodes spectrographiques classiques de dosage des éléments en trace dans les roches, on se réfère généralement à une courbe d'étalonnage. Ce procédé présente quelques inconvénients; pour le tracé de cette courbe, on doit disposer de produits naturels, ou synthétiques, où l'élément cherché se trouve en quantités connues. Une courbe d'étalonnage n'est en général valable que pour une certaine composition chimique globale de l'échantillon, et l'on doit construire autant de courbes d'étalonnage qu'on a de types de roches à étudier. De plus, on n'est jamais assuré que l'élément cherché existe dans le même état de combinaison dans l'échantillon et dans les produits d'étalonnage. Il peut en résulter des variations dans l'intensité des raies émises, et des erreurs dans les déterminations.

La technique de dosage que nous allons décrire, et qui est basée sur le principe des additions successives, permet d'éviter ces inconvénients.

L'échantillon est divisé en plusieurs prises d'essai, de même masse, qui sont soumises à une attaque sulfofluorhydrique. A ces prises, on ajoute au cours de l'attaque des quantités connues et croissantes, a_1, a_2, ..., de l'élément étudié, sous forme de solution. Cette opération est destinée à toujours amener les divers constituants de la roche, et les produits d'addition, dans le même état de combinaison chimique.

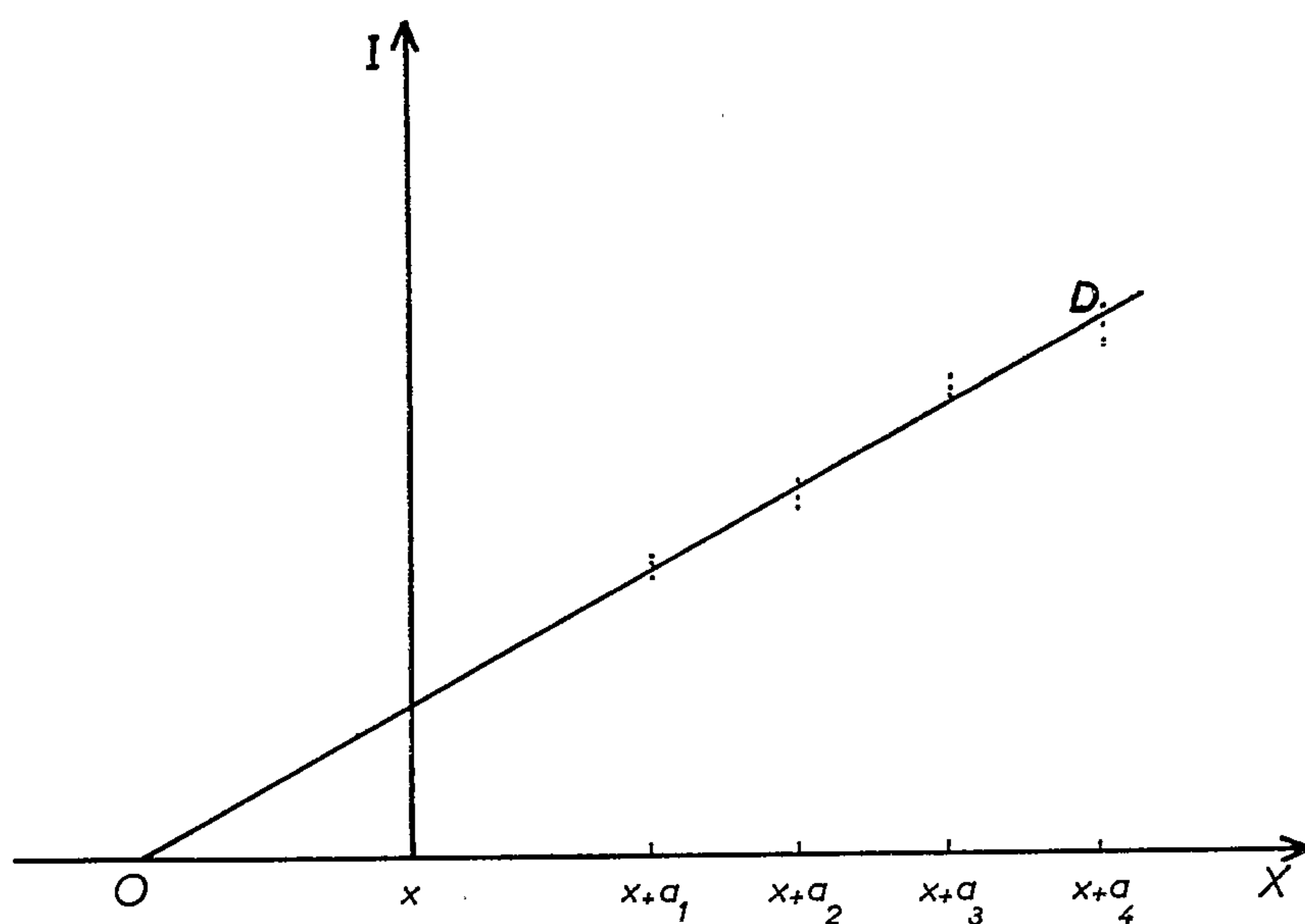
Désignons par I_1, I_2, ..., les intensités d'une raie convenablement choisie de l'élément étudié dans les spectres ayant subi les additions a_1, a_2, ... Nous avons toujours constaté qu'il existe une relation linéaire entre les intensités et les concentrations, comme le montre la figure 1. En admettant que cette linéarité subsiste aux plus faibles concentrations, on peut extrapoler la droite D qui joint les points expérimentaux, jusqu'à son intersection avec Ox. L'abscisse de ce point nous donne alors la teneur initiale des prises d'essai en l'élément cherché.

Il est essentiel, dans l'application de cette méthode, que la raie choisie ne se superpose à la raie d'aucun autre élément, et qu'elle ne présente pas de self-absorption. Ceci peut être vérifié en répétant les opérations avec une autre raie du même élément pour s'assurer qu'on obtient le même résultat.

Cette méthode se prête bien au dosage simultané de plusieurs éléments qui peuvent être ajoutés ensemble au cours de l'attaque chimique.

Nous avons appliqué ces techniques au dosage de vanadium, chrome, nickel, cobalt, cuivre et molybdène dans diverses roches, en utilisant les raies suivantes : 4254,35 Å (Cr); 4379,24 Å (V); 3414,76 Å (Ni); 3453,5 Å (Co); 3273,96 Å (Cu); 3170,35 Å (Mo).

Nous opérons avec un arc alimenté en courant continu stabilisé, d'intensité 7 A; l'anode contient la prise d'essai qui est diluée dans son poids de carbone pur. Les spectres sont photographiés à l'aide d'un spectrographe



à grande dispersion, à optique de quartz (Jobin, Yvon Z 3). Les intensités sont mesurées par « self-calibrage » à l'aide d'un secteur tournant, en utilisant comme étalon interne le palladium (3 242,7 Å) incorporé au carbone servant à la dilution.

Nous faisons, pour chaque détermination, quatre prises d'essai et trois spectres sont enregistrés successivement pour chacune d'elles. Dans la figure, à chaque valeur de a, il correspond alors trois valeurs de I, légèrement différentes par suite des erreurs expérimentales, et l'ensemble de ces points définit la droite D. Pour éviter l'intervention de tout coefficient personnel, il est avantageux de calculer l'équation de cette droite par la méthode des moindres carrés; on en déduit la teneur cherchée.

Nous avons évalué la dispersion des résultats en choisissant arbitrairement, pour chaque valeur de a, une des valeurs de I; on dispose alors de quatre points pour déterminer la droite D. On montre facilement que ce choix arbitraire des valeurs de I peut être fait de 81 (3^4) façons différentes, et l'on est donc conduit finalement à 81 valeurs distinctes de la

teneur cherchée. Nous avons vérifié que ces valeurs sont distribuées selon une loi de Gauss dont la déviation standard, σ, nous renseigne sur la reproductibilité de la méthode.

Le tableau suivant donne, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec une marne gypseuse du trias supérieur de Saint-Affrique (Aveyron).

	V.	Cr.	Ni.	Co.	Cu.	Mo.
Valeur moyenne (10^{-6})....	65,5	57,6	12,9	8,7	8	2
σ (10^{-6}).................	10	7,5	1,4	1,7	1,8	1
σ (%)...................	15,4	13	10,8	19,5	22,3	50

On voit que la reproductibilité est satisfaisante, notamment pour le cobalt et le molybdène dont les teneurs sont au voisinage de la limite de sensibilité de la détection spectrographique.

(*) Séance du 30 mai 1960.

GÉOLOGIE. — *Structure et tectonique de l'extrémité orientale de l'Himalaya du Népal.* Note (*) de M. **Jean-Michel Freulon**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans une Note précédente [1], j'ai décrit une coupe des Chaînes himalayennes levée depuis la Plaine indo-gangétique jusqu'au Nord du massif du Kangchenjunga. Cette coupe montre bien la structure de la partie avancée de la Chaîne, en grands ensembles structuraux se chevauchant les uns les autres de plusieurs dizaines de kilomètres. Ce schéma apparaît très proche, sinon identique de celui proposé par P. Bordet et M. Latreille [2] pour l'Himalaya de l'Arun et le massif de l'Éverest. Nous retrouvons en particulier les deux Ensembles du Bas-Himalaya et du Haut-Himalaya; la distinction de ces deux grandes séries métamorphiques charriées l'une sur l'autre apparaît, ici encore, primordiale.

Le contact anormal séparant les migmatites du type Tinjuré (Ensemble du Bas-Himalaya) des ectinites de la Tamar du type Barun (Ensemble du Haut-Himalaya) a été retrouvé en deux points certains au moins : à travers la vallée de la Tamar, au Nord de Taplethok, et plus à l'Est, vers Yamphodin, dans la Haute-Kabell, d'où il se poursuit vraisemblablement dans le Sud de la région du Kangchenjunga, vers le Zemmou par le Garâkhet La. On retrouve, vers Yamphodin au front de chevauchement, de petites écailles de gneiss et surtout de quartzites et de schistes séricíteux appartenant à l'Ensemble du Bas-Himalaya et représentant des lambeaux de ce dernier ensemble entraînés par la nappe des ectinites supérieures.

Quant au granite du Jannu, injecté dans les gneiss œillés de l'ensemble supérieur, il représente, de par sa position et de par son faciès, l'équivalent exact du granite du Makalu (P. Bordet et M. Latreille) [2] et même du granite du Mustang, d'âge tertiaire probable (T. Hagen) [3].

Mais de plus, il est maintenant possible d'étendre ce schéma plus à l'Est, en direction du Bhoutan. En effet, la région de Darjeeling et le Sikkim étudiés par de nombreux géologues, en particulier par J. B. Auden [4] et par A. Heim et A. Gansser [4], montrent des séries très proches de celles du Népal oriental, tant par leur métamorphisme que par leur position structurale. Au cours d'une traversée de Darjeeling à Kalinpong, j'ai pu constater en particulier que les gneiss migmatites de Darjeeling, à biotite, muscovite et grenat sont identiques à ceux du Tinjuré; de leur côté, les micaschistes et schistes de la série de Daling correspondent exactement à la couverture épimétamorphique de l'Ensemble du Bas-Himalaya. Plus au Nord, les gneiss du massif du Kangchenjunga, analogues à ceux du massif de l'Éverest, s'intègrent dans l'Ensemble du Haut-Himalaya, et recouvrent les unités précédentes. Toutefois, en l'absence de tout itinéraire géologique vers la frontière du Sikkim et du Népal, entre le Garâkhet-La

et Singali-La, la continuité des accidents n'apparaît pas encore très clairement.

Le tableau suivant donne un essai de corrélation entre les grandes unités de ces trois régions; les équivalences proposées par P. Bordet et M. Latreille pour les séries de T. Hagen et de A. Lombard ([4]) permettraient d'étendre ce tableau jusqu'au Népal central.

Himalaya de l'Arun et massif de l'Éverest.	Vallée de la Tamar et massif du Kangchenjunga.	Sikkim et fenêtre de la Tista.
Ensemble de bordure : Séries de Dharan et de Sangouri	Ensemble de bordure : Séries de Dharan et de Sangouri	Séries de Siwaliks et de Damuda (?)
Ensemble du Bas-Himalaya : Couverture	Série de Taplejung	Série de Daling
Migmatites	Migmatites du Tinjuré	Gneiss de Darjeeling
Ensemble du Haut-Himalaya : Gneiss ectinites et Migmatites du Barun	Ectinites de la Haute-Tamar et Gneiss œillés du Yamatori	Gneiss du Zemmou (?)
Gneiss noirs Granite du Makalu	Granite du Jannu	
Série de l'Éverest	Série du Jongsong Peak (?)	

Aux plissements d'axe Est-Ouest, viennent se superposer d'autres plissements orthogonaux, d'axe Nord-Sud, responsables des grands anticlinaux et synclinaux transversaux. C'est ainsi que la partie orientale de l'Himalaya du Népal se trouve comprise entre deux grands transanticlinaux sensiblement subméridiens : à l'Ouest, le transanticlinal de l'Arun et à l'Est, le transanticlinal de la Tista, dans l'axe de la demi-fenêtre de Daling-Kalimpong. La haute vallée de la Tamar marque un axe transanticlinal secondaire séparant les massifs du Jaljale Himal et du Lumbabumba Himal de celui du Kangchenjunga. On peut ainsi remarquer que ce dernier massif se présente dans une position synclinale identique à celle de l'Éverest et du Makalu.

(*) Séance du 30 mai 1960.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3687.
(2) P. Bordet et M. Latreille, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 5, 1955, p. 529.
(3) T. Hagen, *Schw. Min. Petr. Mitt.*, 34, 1954, p. 300.
(4) J. B. Auden, *Records geol. Survey of India*, 69, 1935, p. 123-167.
(5) A. Heim et A. Gansser, *Central Himalaya. Mém. Soc. Helv. Sc. Nat.*, 73, mém. 1, Zurich, 1939.

GÉOLOGIE. — *Mesure de la température de formation de quelques roches granitiques des Vosges par la méthode de Barth.* Note (*) de MM. **Jean-Paul von Eller**, **Jean-Paul Bernhard** et **Jean-Paul Lecorché**, présentée par M. Pierre Pruvost.

T. F. W. Barth a proposé une méthode d'appréciation des températures de formation des roches granitiques et gneissiques fondée sur l'étude des feldspaths. Ce « thermomètre géologique » a été appliqué à quelques roches granitiques des Vosges. Les résultats sont présentés et discutés.

Principe de la méthode de Barth ([1]). — Au cours de la formation des feldspaths, le sodium feldspathisable se répartit, sous forme d'albite, entre l'orthose et l'anorthite, dans un rapport de distribution donné. Ainsi se forment les deux phases feldspathiques : feldspaths sodipotassiques et feldspaths calcosodiques. Si les deux phases sont très diluées, c'est-à-dire si la quantité de sodium entrant dans l'une et l'autre est faible, le rapport de distribution est constant à température et pression constantes. On a

$$\frac{\text{Fraction mol. d'Ab dans Or}}{\text{Fraction mol. d'Ab dans An}} = k_{(T,P)}.$$

Il suffit de connaître les variations du rapport k en fonction de la température pour avoir un thermomètre géologique. Barth propose une courbe donnant la relation qui existe entre le rapport k et la température de cristallisation.

Température de formation de quelques roches granitiques des Vosges. — Le rapport k a été déterminé pour 19 roches granitiques dont l'origine avait été présumée par ailleurs par d'autres critères : observations de terrain, caractères pétrographiques classiques, macles des feldspaths ([2]); 10 des roches échantillonnées seraient d'origine magmatique, 9 par contre seraient d'origine métamorphique.

Les feldspaths sodipotassiques ont été extraits par séparation aux liqueurs lourdes, puis analysés par voie spectrophotométrique. La teneur en Na_2O des plagioclases a été déterminée par voie optique suivant les méthodes classiques. Voici les valeurs obtenues pour le rapport k :

Granites magmatiques.

Localités.	Rapport k.	Température (°C).
Kagenfels	0,52	780
Barembach	0,50	760
Dambach Scherwiller	0,48	730
Brézouard	0,45	715
Hohwald	0,44-0,54	700-800
Grand Rain	0,40	670
Thannenkirch	0,40	670
Andlau	0,39	660
Senones	0,36	620
Natzwiller	0,34	610

Granites métamorphiques.

Localités.	Rapport k.	Température (°C).
Kaysersberg..................	0,30	575
Trois-Épis...................	0,29	560
Torkheim Winzenheim........	0,28	550
Lac Blanc....................	0,28	550
Microsyén. Urbeis............	0,27	530
Dorbach. Ste Croix-aux-Mines.	0,24	520
Kintzheim....................	0,24	520
Bilstein......................	0,21-0,24	490-520
Verreries.....................	0,21	490

On constate que T *est supérieur à* 600° C *pour les roches à caractères magmatiques, inférieur à* 600° C *pour les roches à caractères métamorphiques.* En valeur *absolue* les températures ne sont approchées qu'à + ou — 50° C, moins à cause d'erreurs expérimentales qu'à cause de la variation réelle de la température durant la cristallisation de la roche. En valeur *relative*, la précision est bien meilleure.

Discussion de la méthode et des résultats. — *a.* La méthode n'est applicable qu'à des roches dans la composition desquelles entrent à la fois des feldspaths alcalins et des feldspaths calcosodiques.

b. La « loi de distribution » n'est qu'approchée, car, en réalité, les phases feldspathiques ne sont pas infiniment diluées. Cependant une vérification expérimentale a montré que cette approximation est satisfaisante; d'ailleurs cette loi trouve une application fréquente dans la métallurgie des alliages.

c. P. Niggli ([3]) a objecté que le rapport k dépendrait non pas de la température, mais de la composition chimique du magma. Or des felspaths de compositions différentes offrent des rapports k sensiblement identiques; par ailleurs tous les feldspaths ne sont pas magmatiques.

d. Lorsque les feldspaths sont perthitiques, la méthode n'est applicable directement qu'aux perthites de démixtion et non aux perthites par métasomatose, à moins d'apporter quelques corrections au calcul.

e. Lorsque la roche renferme plusieurs générations de plagioclases de compositions chimiques différentes, il n'est pas toujours possible de déceler celle qui est contemporaine de la cristallisation des feldspaths alcalins. C'est pourquoi deux températures figurent dans certaines cases. Aux feldspaths de deuxième génération, généralement plus acides, correspondent des températures moins élevées qu'à ceux de première génération.

f. La croissance des cristaux de plagioclases appelle quelques remarques :

Une croissance *blastique* est fréquente dans les roches granitiques d'origine métamorphique. Les « bourgeons » de croissance ont sensiblement la même composition que l'ancien cristal.

Une croissance *par zones* est parfois observée dans les granites magmatiques; on sait que la zone corticale est généralement plus riche en Ab que la zone médullaire. Or la teneur en Ab des plagioclases intervient au

dénominateur d'une fraction pour le calcul de la température de cristallisation. Plus cette teneur est importante, plus la température est basse. *La zone corticale se serait formée à une température plus basse que la zone médullaire.* Ainsi les plagioclases zonés indiqueraient un abaissement par paliers de la température durant la cristallisation. Les irrégularités dans la composition chimique des zones seraient alors dues à des oscillations dans la variation de la température.

Conclusions. — Les températures trouvées correspondent bien, en valeur relative, à la nature et à l'origine présumée des roches examinées. Cette coïncidence semble confirmer la méthode de Barth.

Si cette méthode se révèle satisfaisante, on pourra admettre que la composition chimique des feldspaths dans des roches granitiques dépend plus de la température de formation, du sens et de la vitesse de sa variation, que de la composition du magma ou de la roche originels.

On dispose, en mesurant le rapport k, d'un critère supplémentaire permettant de distinguer les granites magmatiques des granites métamorphiques.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) T. F. W. Barth, *Skrifter utgitt av Det Norske Vid. Ak. i Oslo*, 1, Mat. Naturv. Kl., n° 1, 1956.

(2) J. P. von Eller, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 11, fasc. 2, 1958, p. 59-63.

(3) P. Niggli, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 21, 1941, p. 183-193.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge du « Malm » Briançonnais.* Note (*) de MM. **Jacques Debelmas** et **Louis Potie**, transmise par M. Léon Moret.

Le « marbre de Guillestre » n'est qu'un faciès d'âge variable et qui doit monter localement jusque dans le Néocomien. Les calcaires blancs massifs qui le surmontent offrent par places, à leur partie supérieure, des microfaunes du Sénonien inférieur soulignant la continuité, l'uniformité et la minceur de la sédimentation marine depuis le Tithonique, sur le géanticlinal briançonnais.

Dans la zone briançonnaise, on attribue classiquement au Malm des calcaires blancs, peu épais, à grain fin, où les seuls organismes visibles sont des Radiolaires, des Calpionelles et des Saccocomidés, et qui résultent probablement d'un phénomène de précipitation chimique. Ces calcaires sont volontiers décrits sous le nom de Tithonique. A leur base, existe presque toujours un niveau rouge et noduleux dit « marbre de Guillestre » qu'on compare généralement à l' « Argovien rouge » des Préalpes médianes suisses et savoisiennes.

Nous voudrions montrer aujourd'hui que l'attribution respective au Tithonique et à l'Argovien s.l. de ces deux termes, ou mieux de ces deux faciès, est beaucoup trop étroite.

1. *Les calcaires blancs à Calpionelles.* — Leur âge tithonique a d'abord été établi par la découverte d'Ammonites au col du Lauzon et au pic de Balart, dans le massif de Peyre-Haute au Sud de Briançon, étudiées par F. Blanchet en [1934. Plus récemment, il a été confirmé en quelques points par des études micropaléontologiques : l'association *Calpionella elliptica-C. alpina* y est fréquente. Ces organismes se retrouvent parfois même dans le hard-ground séparant le Malm des « marbres en plaquettes » sénoniens. Par exemple, à la crête des Veyres (Nord du massif d'Escreins), l'un de nous a trouvé l'association *C. alpina, Tintinellopsis carpathica, Stenosemellopsis hispanica, Candelloïdes*, du Tithonique supérieur — limite du Berriasien, avec de petites Globigérines probablement crétacées (dét. J. Sigal).

Mais les découvertes récentes montrent qu'en quelques points l'âge de ces calcaires peut être plus récent.

Déjà en 1952, M. Lemoine avait signalé dans la célèbre carrière de Saint-Crépin (Hautes-Alpes), entre les calcaires blancs à Calpionelles s. str. et les marbres en plaquettes sénoniens typiques, une lentille calcaire de faciès presque analogue à celui des premiers, incluse entre deux hard-grounds ferrugineux et qui montrait une association de *Globotruncana* du Sénonien inférieur étudiée par J. Sigal (*Gl. lapparenti, coronata, angusticarinata, arca, linnei, globigerinoïdes*, cf. *stuarti*). Elle semblait bien indiquer que les conditions de sédimentation du Malm s'étaient prolongées jusqu'au Crétacé supérieur.

Nous apportons aujourd'hui confirmation de cette observation. L'un de nous (L.P.) a découvert dans la falaise bordant la rive gauche du vallon des Pelouses (Nord du massif d'Escreins), face à la nouvelle cabane, dans un calcaire clair, massif, du sommet de la barre du Malm et *sous* le contact avec les marbres en plaquettes, une faune de nombreuses petites Globigérines associées à des *Globotruncana* des groupes *marginata*, *turbinata*, et *stephani* (dét. J. Sigal) qui donnent un âge compris entre le Cénomanien supérieur et le Sénonien.

De même, plus au Nord, l'un de nous (J. D.) a pu retrouver un fait analogue dans le faisceau d'écailles du Briançonnais interne, plus exactement à la crête de Balari, au Sud-Est de l'Aiguille de Ratier, près du point coté 2333 du 20 000e (Guillestre, n° 3). La crête elle-même est faite d'une lame verticale de calcaires blancs d'aspect tout à fait « Malm », qui ont fourni, à leur partie supérieure, de nombreuses sections de *Globotruncana* malheureusement assez déformées, du groupe *linnei* et *tricarinata*.

Dans les deux localités précédentes, le niveau à Rosalines est très mince et situé fort près du hard-ground basal des marbres en plaquettes, mais aucun hard-ground secondaire ne les sépare des calcaires à Calpionelles sous-jacents. Il faut toutefois préciser qu'une discontinuité de sédimentation non soulignée par un hard-ground ferrugineux serait pratiquement impossible à déceler en raison de l'homogénéité du faciès, et ne peut donc être exclue.

Les marbres en plaquettes sus-jacents n'ont fourni de faune déterminable qu'au vallon des Pelouses : *Globotruncana* gr. *angusticarinata* et gr. *sigali*, du Sénonien inférieur et moyen (dét. J. Sigal), ce qui montre que le hard-ground correspond ici à une très faible lacune.

2. *Le « marbre de Guillestre »*. — Son âge est certainement très variable lui aussi d'un point à un autre. Il suffit déjà de consulter la liste des fossiles qui y ont été découverts et que donne F. Blanchet dans sa thèse (1934), pour constater le mélange des formes.

Pour F. Blanchet, ce marbre, situé sous le calcaire blanc, devait donc être forcément antérieur au Tithonique et l'on a bien l'impression que cette idée préconçue a plus ou moins conduit ses déterminations. Cet auteur arrive néanmoins à la conclusion que ces marbres ont un âge variable, allant de l'Oxfordien au Kimméridgien inclus, conclusion qui semble confirmée par l'absence de Calpionelles dans les lames minces. Mais ce n'est là qu'un argument négatif et il est facile de constater que la liste donnée par F. Blanchet comprend également des espèces portlandiennes et néocomiennes (*Duvalia*, par exemple).

Ceci ne doit pas surprendre, car on observe souvent en Briançonnais des récurrences du faciès « marbre de Guillestre » dans les calcaires blancs ou gris superposés, et ceci dans des conditions qui ne permettent pas d'invoquer des redoublements tectoniques. Les fossiles étudiés par F. Blanchet

proviennent de collecteurs différents et ont donc pu être recueillis à des niveaux différents et parfois très élevés de la série.

Signalons toutefois que ces différents niveaux de marbre de Guillestre n'ont pas rigoureusement le même aspect macroscopique. Le plus inférieur montre assez souvent des septums argileux rouges très développés, et peut même passer latéralement à des schistes rouges ou de véritables conglomérats, alors que les niveaux supérieurs ne sont que des calcaires noduleux roses et verts.

Autrement dit, le véritable « Argovien rouge » basal semble pouvoir être défini, non pas par le « marbre de Guillestre », terme finalement très vague, mais par des conglomérats à ciment rouge (massif du Grand Galibier, des schistes rouges à faciès souvent crinoïdien, voire même microbréchique, à quartz détritique (Le-Villard-de-Saint-Crépin, vallon du Châtelet, rochers de Saint-Ours, crête de Vars, etc.) qui, eux, semblent bien n'exister qu'à la base de la formation, et même très souvent au-dessous d'un niveau de marbre de Guillestre typique. Et encore n'est-il pas prouvé que leur âge soit toujours et uniquement argovien. Sans doute varie-t-il lui aussi de l'Oxfordien ou même du Callovien à une limite supérieure encore non définie, ces faciès n'ayant jamais donné de fossiles, sauf quelques Bélemnites indéterminables.

En résumé, le « Malm » briançonnais possède assez rarement un véritable Argovien rouge, car ses niveaux rouges de base ont en fait un âge variable. Quant aux calcaires blancs supérieurs, ils représentent une véritable série compréhensive Malm-Crétacé où la sédimentation a été très discontinue, probablement dès le Crétacé moyen, du fait de l'action de courants sous-marins. Ces derniers ont pu éroder des vases fraîchement déposées ou même s'opposer au dépôt des particules, ce qui explique la rareté et la minceur des témoins conservés des termes supérieurs.

Notons toutefois qu'une étude microscopique systématique de la partie supérieure de ces calcaires blancs en apporterait peut-être des exemples plus fréquents. Ces périodes d'omission ou d'érosion sont marquées par des hard-grounds à enduits ferrugineux, mais seulement à partir du Sénonien. Les discontinuités de sédimentation sont probables, mais non visibles auparavant.

Quoi qu'il en soit, ces considérations confirment l'interprétation paléogéographique actuelle de la zone briançonnaise, comme un haut-fond pélagique resté immergé sur la plus grande partie de sa surface, pendant presque tout le Malm et le Crétacé.

(*) Séance du 23 mai 1960.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Relations entre l'ozone atmosphérique et le magnétisme terrestre.* Note (*) de Mme **Arlette Vassy** et M. **Ishtiaq Rasool**, présentée par M. Jean Lecomte.

On examine quelques cas particuliers d'orages magnétiques, associés à une nette augmentation de l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique. Une étude, portant sur deux ans, montre également des variations semblables pour les deux phénomènes.

Divers auteurs ont cherché une corrélation entre l'activité magnétique et l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique, mais ils n'ont pu apporter de résultat concluant. Mais la plupart de ces études étaient relatives à des stations de latitude moyenne, pour lesquelles les variations d'origine météorologique de l'ozone sont d'une telle importance qu'elles peuvent masquer l'influence d'autres phénomènes à variation rapide.

Pour la première fois, l'Année Géophysique Internationale a permis de disposer de nombreuses mesures d'ozone pour une période d'activité solaire maximale et d'activité magnétique intense. Nous avons donc étudié ces mesures d'ozone pour diverses stations, et les avons comparées avec celles du magnétisme terrestre enregistré aux stations correspondantes et nous avons vu apparaître un certain nombre de coïncidences, qui ne paraissent pas fortuites. Ainsi, examinons le cas de Tamanrasset (22° 47 N, 05° 31 E). L'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique a été mesurée régulièrement avec un appareil Dobson trois fois par jour. Nous comparons les moyennes journalières d'ozone pour les mois de mars, avril et mai 1959 et les valeurs du caractère magnétique C, relevées sur les enregistrements continus du champ magnétique terrestre, effectués à la même station pendant la même période. On remarque quatre cas d'orages magnétiques forts (C = 6 ou 7, échelle française). A chaque orage correspond une augmentation d'ozone de l'ordre de 0,02 cm qui fait suite à une baisse lente; le minimum d'ozone précède de 24 ou 36 h le maximum d'activité magnétique. Les dates de ces orages sont : 28 mars, 10 avril, 8 et 12 mai. Un autre orage a eu lieu le 23 avril, mais il n'y a pas d'observations d'ozone du 22 au 26 avril.

Examinons aussi le cas du violent orage magnétique du 11 février 1958, qui présente un début brusque à 01 h 25 T. U., enregistré à Chambon-la-Forêt avec une amplitude de 450 γ sur H, 200 γ sur Z et plus d'un degré sur D. A Alibag (Bombay), l'intensité de cet orage était aussi très grande. Nous avons examiné les valeurs d'ozone, mesurées aux Indes et en Europe, pendant la semaine entourant cette date. On observe un maximum d'ozone au mont Abou et à Delhi le 10 février, et à Srinagar, Rome, Paris et Oxford le 11 février. Tous ces maximums d'ozone sont précédés de minimums très nets 1 ou 2 jours auparavant. Le cas

du 11 février 1958 est donc analogue à nos observations de Tamanrasset, mais l'étendue géographique du phénomène est considérable.

Enfin, nous avons porté sur un graphique, les écarts entre les moyennes mensuelles des valeurs d'ozone mesurées à Paris en 1957 et 1958 et la moyenne mensuelle sur cinq ans. Sur le même graphique étaient portées les sommes mensuelles du caractère C de l'activité magnétique, enregistrée à Chambon-la-Forêt pour la même période. Les deux courbes ont une allure très semblable, semblant indiquer une relation directe entre l'activité magnétique terrestre et l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique; maximum principal pour le mois de mars 1958, maximums secondaires en juin, septembre et novembre 1957, juin et octobre 1958.

Bien entendu, la période d'observation est trop courte pour que la statistique puisse nous permettre de trouver un coefficient de corrélation. Nous pensons cependant que toutes les observations que nous venons de résumer sont l'indication d'une relation entre l'activité magnétique et l'ozone atmosphérique.

Il resterait à élucider s'il y a une relation de cause à effet entre les deux phénomènes, ou s'ils ne sont que deux manifestations des relations entre notre Terre et un phénomène se produisant sur le Soleil. A ce propos, signalons que le retard de 24 à 36 h observé nous a fait penser à un phénomène solaire de nature électromagnétique, qui aurait eu lieu sur le Soleil avant l'orage magnétique. Malheureusement nous n'avons pu trouver, dans les tables numériques, aucune éruption chromosphérique d'intensité suffisante pour rendre compte raisonnablement de ces orages.

Toutefois il ne faut pas exclure que les critères, utilisés pour classer les éruptions chromosphériques, ne soient pas une image numériquement exacte de l'ampleur du phénomène se produisant sur le Soleil.

(*) Séance du 30 mai 1960.

PÉDOLOGIE. — *Étude par dilution isotopique du cuivre incorporé dans les sols depuis 70 ans.* Note (*) de MM. **Jean Delas, Jacques Delmas** et Mme **Christiane Demias**, présentée par M. Francis Perrin.

Les traitements anticryptogamiques de la vigne à base de sulfate de cuivre ont apporté au sol des quantités de cuivre qui se révèlent parfois toxiques pour les végétaux, notamment dans le cas de sols acides et de capacité d'échange assez faible.

Les quantités de cuivre incorporées depuis 70 ans au sol par des sulfatages peuvent être estimées, dans le cas de culture continue de la vigne, à 800 mg/kg dans le vignoble bordelais ([1]).

Ce cuivre a été retenu en quasi-totalité dans le sol; les pertes par drainage ou exportation des récoltes sont faibles. Sa toxicité pour les plantes implique qu'il est susceptible de diffuser dans les racines. Comme dans tous les cas analogues, la méthode de dilution (ou d'échange) isotopique doit permettre de savoir si le cuivre est adsorbé par les particules électronégatives du sol sous forme d'une atmosphère condensée de cations demeurant animés de mouvements de diffusion (théorie de Gouy) ou s'il est vraiment fixé sous forme de composés dont le cuivre ne pourrait diffuser que dans la mesure où ces composés se dissolvent. Dans le premier cas, l'énergie libre des ions Cu^{++}, et partant leur toxicité, augmenterait de façon continue avec la quantité retenue; dans le deuxième cas, la toxicité pourrait être limitée par la solubilité des composés formés.

Sur plusieurs sols de vigne acides (pH 4 à 5,5), sablonneux (capacité d'échange de 3,1 à 5,9 méquiv pour 100 g), nous avons effectué les dosages suivants :

— cuivre total : attaque nitroperchlorique suivie d'une colorimétrie ([2]);

— cuivre extractible par une solution d'acétate d'ammonium : percolation de la terre par une solution normale à pH 7,0 puis colorimétrie ([3]);

— cuivre isotopiquement échangeable : l'isotope radioactif ^{64}Cu, de période [illegible] h, permet des dosages pendant une semaine, car l'échantillon irradié de sulfate de cuivre parvient à Bordeaux le lendemain de la sortie de la pile à Saclay. L'activité initiale est de 700 mC/g de cuivre; cette activité permet d'introduire dans les systèmes étudiés une quantité suffisante de radioactivité (3 μC pour 20 g de terre) sans ajouter une masse gênante de cuivre. Après 48 h d'agitation en présence d'une solution (200 ml) de $CaCl_2$ 0,015 N (pour le maintien de l'argile à l'état floculé), on a déterminé la radioactivité spécifique du cuivre en solution.

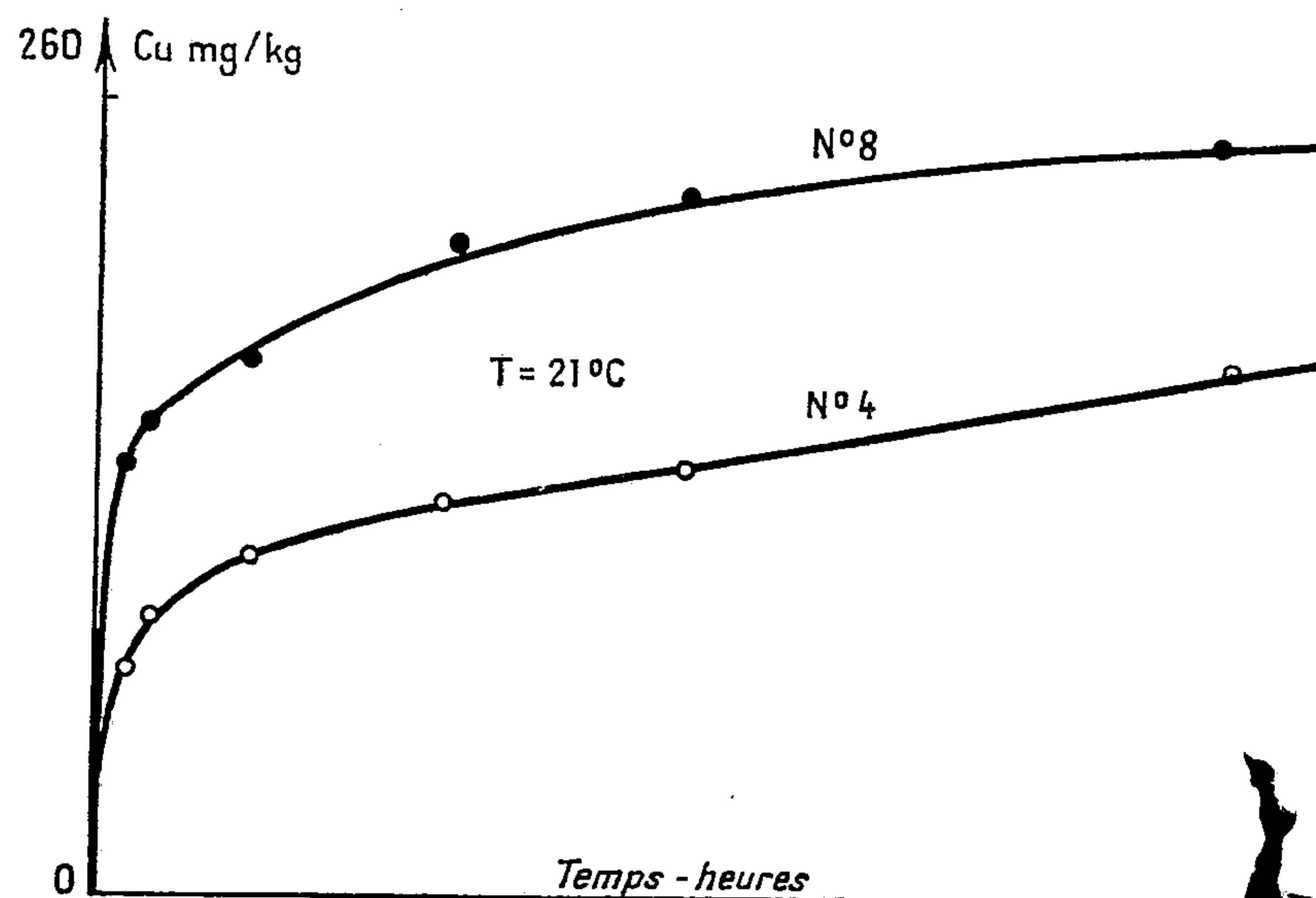
Le cuivre isotopiquement échangé est le quotient de la radioactivité introduite par la radioactivité spécifique du cuivre en solution. On en

retranche la petite masse du cuivre radioactif ajouté pour connaître le cuivre isotopiquement échangeable préexistant.

	Numéros des terres.									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Cuivre (mg/kg) : Total.	305	328	335	355	406	440	480	525	565	845
Échangeable à l'acétate d'amonium	64	86	78	75	130	200	170	139	136	186
Isotopiquement échangeable en 48 h.	97	132	104	109	152	289	186	154	121	168

Le cuivre extractible à l'acétate d'ammonium représente en moyenne 27 % et le cuivre isotopiquement échangeable 33 % du cuivre total, lequel correspond aux apports effectués. La fraction ayant participé aux échanges après 48 h représente donc 1/3 du cuivre total.

Le graphique ci-contre indique pour deux terres la cinétique de l'échange isotopique. Des suspensions de terre ont été agitées vigoureusement (agitation magnétique) dans un bain thermostaté, pendant un temps variable.



On remarque que l'échange est très rapide pendant les premières minutes, puis plus lent, comme pour beaucoup d'ions retenus par le sol (K^+, Cs^+, PO_4^{---}); la partie de la courbe rapidement ascendante correspond au cuivre retenu à la surface externe des colloïdes; une autre fraction du cuivre participe plus lentement aux équilibres avec la solution, étant probablement retenue par des surfaces internes de particules finement poreuses.

Il convient de noter que la vitesse de dilution isotopique est encore importante après 48 h; les quantités de cuivre pouvant participer aux

échanges sont donc supérieures aux quantités mesurées. Ces échanges peuvent d'ailleurs être accélérés de différentes façons. Ainsi, les nombres obtenus précédemment en 48 h sont nettement inférieurs à ceux obtenus après une vive agitation magnétique qui use les particules et accélère les échanges (on passe pour le sol n° 4 de 109 à 178 mg/kg, pour le sol n° 8 de 154 à 249 mg/kg). De même, des alternances de dessication et d'humectation ont augmenté la quantité de cuivre isotopiquement dilué.

Conclusion. — Le cuivre appliqué depuis 70 ans dans les sols étudiés est resté pour environ un tiers sous forme rapidement diffusible; une fraction importante du reste n'est pas inerte mais susceptible de diffuser plus lentement.

On peut en induire que l'activité thermodynamique des ions cuivre augmente de façon continue avec la quantité retenue par le sol, ce qui est d'ailleurs conforme au fait que la toxicité du cuivre est apparue progressivement. Dans les sols examinés, qui ont une faible capacité de rétention des cations, l'activité franchement toxique est atteinte dès maintenant, mais il est à craindre que la toxicité apparaisse plus tard dans des sols à plus forte capacité d'échange si les apports de cuivre se poursuivent.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) DELAS, DELMAS, RIVES et BAUDEL, *C. R. Acad. Agric.*, 45, n° 13, 1959, p. 651-655.

(2) Mlle MAZOYER, *Ann. Agron.*, n° 3, 1958, p. 299-300.

(3) DROUINEAU et Mlle MAZOYER, *C. R. Acad. Agric.*, 39, 1953, p. 390-392.

PALÉONTOLOGIE. — *Gisements d'œufs d'Oiseaux de très grande taille dans l'Éocène de Provence.* Note (*) de Mme **Suzanne Fabre-Taxy** et M. **Fernand Touraine**, présentée par M. Jean Piveteau.

Quatre nouveaux gisements d'œufs d'Oiseaux de très grande taille sont signalés dans les marnes éocènes (probablement thanétiennes) à Pontevès (synclinal de Rognette); Sillans-la-Cascade (synclinal de Salernes); Saint-Julien-le-Montagnié et La Barraque près Vinon (synclinal de Vinon).

Des œufs paraissant provenir d'Oiseaux de très grande taille ont été signalés depuis 1957 (1) dans le synclinal de Rians (gisement de Saint-Maurin à 3 km Ouest de Rians). En 1958, l'un de nous avait recueilli des coquilles analogues dans le Thanétien du Cengle. Ce gisement est situé sur le flanc sud du chaînon de Sainte-Victoire, entre le village de Saint-Antonin et la ferme Subéroque, sur une distance de 2 km environ et une largeur approximative de 100 m. Il s'agit là de marnes rouges avec brèches et gypse fibreux que L. Collot (2) et G. Corroy (3) attribuent au Thanétien. En effet, le gisement occupe la partie terminale du complexe marneux Montien-Thanétien, surmonté par le Sparnacien bien reconnaissable (barre du Cengle à *Physa prælonga*). La limite inférieure est, par contre, difficile à dater en cet endroit par suite de l'absence locale de la barre calcaire de Saint-Marc (Thanétien à *Physa prisca*).

De nouvelles recherches nous ont permis de découvrir quatre autres gisements dans l'Éocène du Var.

Le premier est situé à 600 m à l'Est de Pontevès dans les ravins qui descendent entre les courbes 400 à 380 ($x = 899,1$; $y = 145,8$). Les coquilles sont encore dans des marnes rouge vif à grains de quartz. C'est le niveau 3′ du synclinal de Rognette attribué à l'Éocène inférieur par A. F. de Lapparent (4). Il est difficile en effet de préciser davantage l'âge de ce niveau en l'absence de fossile et des barres calcaires classiques du bassin d'Aix.

Le second gisement appartient au synclinal de Salernes; il se situe à 1,500 km à l'Ouest de Sillans-la-Cascade, dans les bois qui s'étendent entre la butte de la Vierge et le coude 378,3 de la route nationale 560 ($x = 909,5$; $y = 148,5$).

Contrairement aux autres gisements, il s'agit là d'un niveau d'argiles blanches ou peu colorées, qui surmontent le Montien (brèche polychrome, pisolites, argiles rouges) décrit par A. F. de Lapparent dans une coupe levée entre Saint-Barnabé et Sillans (4). Ce gisement, qui est donc d'âge thanétien, est remarquable par sa richesse et l'état de conservation des coquilles.

Les deux derniers gisements sont en rapport avec le pli de Vinon; à cet endroit, la feuille Forcalquier au 1/80 000e ne mentionne pas d'Éocène.

L'un se trouve à Saint-Julien-le-Montagnié, au Sud-Sud-Est de l'agglo-

mération sur d'anciennes terrasses de vigne ravinées ($x = 888,2$; $y=160,1$). Le Jurassique supérieur, qui forme la butte du village, chevauche l'Hauterivien renversé sur les argiles rouges qui ont livré des coquilles d'œufs d'Oiseaux.

L'autre gisement est situé plus au Nord-Ouest, de part et d'autre de la route départementale 69 qui relie Vinon à Saint-Pierre, au voisinage de la ferme de La Barraque ($x = 883,5$; $y = 163,2$). Les œufs sont encore dans des marnes rouges qui, à cet endroit, reposent directement sur l'Hauterivien au pendage faible vers le Sud-Est.

Nous avons de fortes présomptions pour considérer ces deux derniers gisements comme d'âge thanétien si on les compare aux précédents. Nous avons d'ailleurs reconnu, à leur voisinage, des sables bleutés, du gypse fibreux et quelques bancs de calcaire en plaquettes à nodules siliceux, qui sont des faciès classiques du Thanétien-Sparnacien de cette région. En outre, nos observations ont été confirmées par une communication verbale de M. de Lapparent; l'un de ses élèves, J. Duchene, a relevé ici la présence de l'Éocène inférieur chevauché par le pli de Vinon.

L'absence de Danien dans ce synclinal très septentrional est tout à fait compatible avec ce qu'on sait des autres synclinaux du Var ([4]). Mais il convient de noter l'absence probable du Montien, fait qui indiquerait un étalement de plus en plus grand des lacs éocènes vers le Nord.

Une étude détaillée des œufs, avec structure caractéristique et figuration, sera publiée par ailleurs. Cependant, nous pouvons déjà constater la présence probable de deux espèces différentes. mais voisines.

L'une est caractérisée par un œuf de grande taille (ordre de grandeur 24×15 cm); à coquille épaisse (en moyenne 2,3 à 2,5 mm). Les fragments de coquille de cette sorte sont relativement abondants, et se rencontrent dans les gisements de Saint-Antonin, Pontevès, Sillans-la-Cascade, La Barraque près Vinon.

L'autre espèce est caractérisée par un œuf plus petit (ordre de grandeur 15×10 cm) à coquille plus mince (en moyenne 1,3 à 1,5 mm). Les échantillons sont plus rares et sont particuliers aux gisements de Saint-Maurin et de Saint-Julien-le-Montagnié.

Notons enfin que :

1° les coquilles d'œuf sont toujours été trouvées dans des niveaux argileux;

2° les œufs entiers sont très rares;

3° nous n'avons pas encore recueilli de fragments du squelette d'oiseaux éocènes.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) R. Dughi et F. Sirugue, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 959.

(2) L. Collot, *Description géologique des environs d'Aix-en-Provence* (*Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1880).

(3) G. Corroy, *Bull. serv. Carte géol. Fr.*, 55, n° 251, 1957, p. 21-38.

(4) A. F. de Lapparent, *Bull. serv. Carte géol. Fr.*, 40, n° 198, 1938, p. 33, 39 et 41.

ENTOMOLOGIE. — *L'attractivité exercée par* Fraxinus excelsior *L. à l'égard de* Leperesinus fraxini *Panz.* (*Coléoptère* Scolytidæ) *et les modifications physiologiques de la plante-hôte.* Note (*) de M. **Constantin Chararas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Surtout connu comme parasite des divers *Fraxinus*, *Leperesinus fraxini* Panz. est cependant signalé sur de nombreuses autres essences; c'est pourquoi nous avons cherché à préciser expérimentalement le préférendum de cet insecte en étudiant son comportement vis-à-vis d'une vingtaine d'essences différentes.

A la suite de ces expériences, nous sommes en mesure d'affirmer qu'en présence de *Fraxinus excelsior* L. aucune des autres espèces botaniques n'est attaquée par *Leperesinus fraxini* Panz. qui s'installe exclusivement sur le frêne. Par contre, en l'absence de *Fraxinus*, certains *Leperesinus* attaquent *Syringa vulgaris* L., *Quercus pedunculata* Ehrh. et *Fagus silvatica* L., mais le pourcentage d'installations sur ces essences n'atteint guère que 20 % dans le premier cas et ne dépasse pas 10 à 12 % pour *Quercus pedunculata* Ehrh. ou *Fagus silvatica* L. Dans l'ensemble, la majeure partie de la population étudiée ne manifeste aucune velléité d'attaque. En introduisant parmi ces espèces végétales un échantillon de *Fraxinus*, on provoque une nette réaction des individus inactifs qui se dirigent aussitôt vers *Fraxinus excelsior* L. et l'on constate que les sujets pratiquant des morsures de nutrition sur *Syringa vulgaris* L., *Quercus pedunculata* Ehrh. et *Fagus silvatica* L. abandonnent rapidement ces essences au profit de la plante-hôte habituelle. Loin de constituer des essences secondaires, *Syringa*, *Quercus* et *Fagus* ne jouent donc qu'un rôle de remplacement; mais, là encore, *Leperesinus fraxini* Panz. choisit visiblement certaines espèces botaniques de préférence aux autres. C'est ainsi que les *Leperesinus* n'attaquent jamais *Arbutus unedo* L. et, s'ils sont mis en présence de cette seule essence, se laissent mourir d'inanition sans même effectuer de morsures de nutrition.

Nous en concluons que l'installation de *Leperesinus* est liée à la présence de substances spécifiques. Dans l'état actuel de nos connaissances, on peut rattacher l'attraction exercée par *Fraxinus* à l'une des cinq substances trouvées dans cette essence (fraxetine, fraxine, fraxidine, isofraxidine et fraxinol) ou à leur combinaison. De façon analogue, l'arbutine et ses composés seraient vraisemblablement à l'origine de la répulsion qu'inspire *Arbutus unedo* L. à ces mêmes *Leperisinus*.

Si *Leperesinus fraxini* Panz. attaque éventuellement d'autres arbres que le frêne, il ne provoque jamais sur eux la tumeur connue sous le nom de « rose du frêne ». Le frêne réagit en effet aux morsures de nutrition ou d'hibernation par une hyperplasie qui se traduit par une tumeur atteignant

jusqu'à 10 cm de diamètre. Cette hyperplasie a pour point de départ une régénération des tissus de l'écorce, du liber et de l'aubier à la suite de leur destruction partielle.

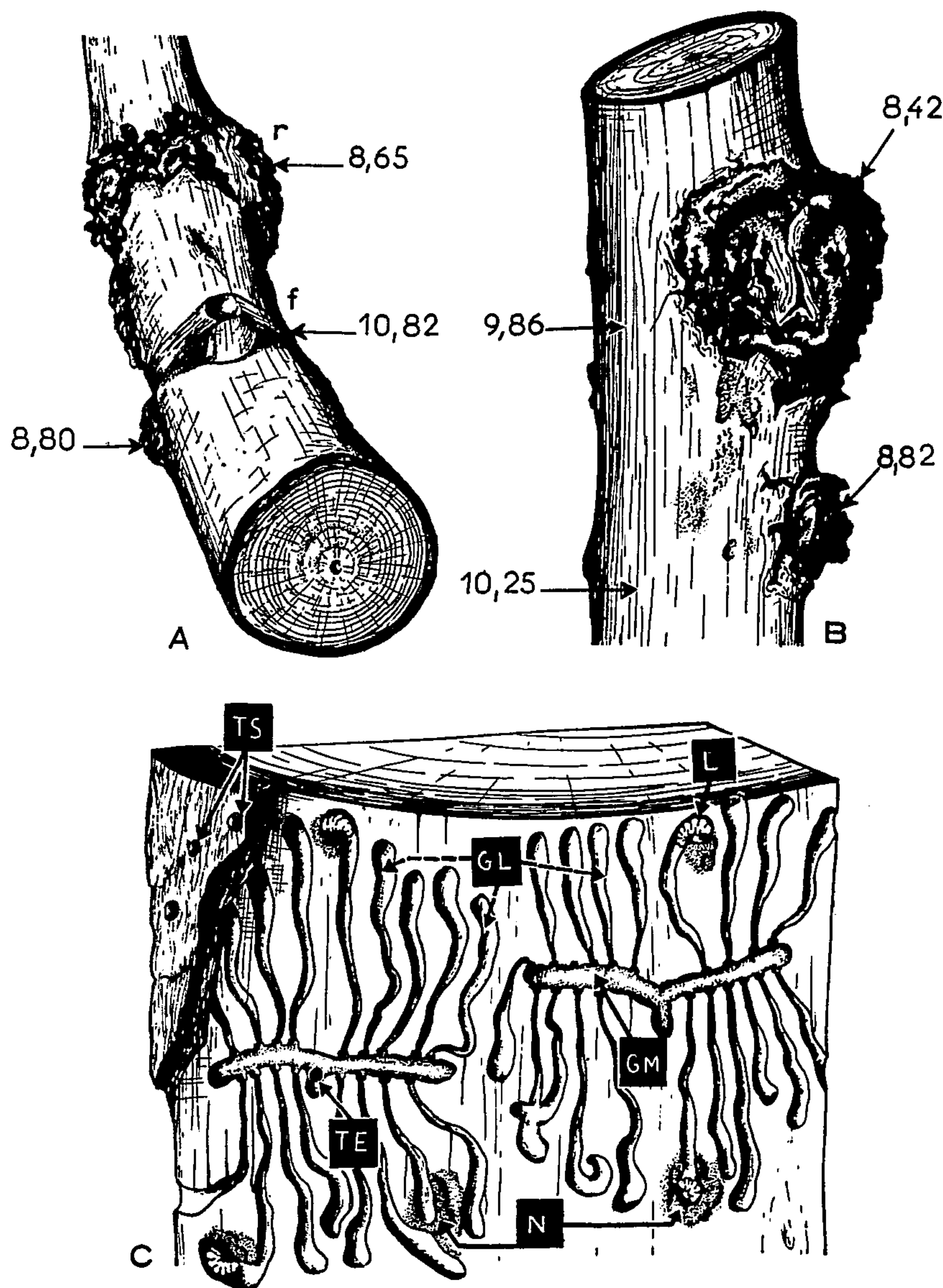


Fig. A. — Branche principale (diamètre, 6 cm) de *Fraxinus excelsior* âgé de 80 ans. Noter au niveau de la rose du frêne *r* l'abaissement très net de la pression osmotique (8,65 atm).

Dans la zone *f*, caractérisée par une pression osmotique de 10,82 atm, nous avons réalisé avec succès une infection expérimentale et les insectes ont pratiqué deux galeries de ponte (voir *fig.* C). Cette infection expérimentale a provoqué la mort de la branche dans un délai de trois mois.

Fig. B. — Tronc de *Fraxinus excelsior* de 60 ans.

Noter l'abaissement de la pression osmotique au niveau des deux roses du frêne avec 8,42 et 8,82 atm contre 9,86 et 10,25 atm dans les zones voisines non attaquées.

Fig. C. — Galeries maternelles (GM) et larvaires (GL) de *Leperesinus fraxini* Panz. sur *Fraxinus excelsior*; L, larve préparant sa loge nymphale; N, nymphe; TE, trou d'entrée; TS, trous de sortie.

Nous n'avons pas cherché à mettre en évidence l'existence d'une toxine sécrétée par les insectes et nous nous sommes simplement attaché à l'étude des perturbations physiologiques de la zone hypertrophiée. A ce niveau, la pression osmotique accuse en effet une chute très nette puisque son maximum se situe entre 8,42 et 8,82 atm contre 9,86 et 10,25 atm dans les régions saines. En relation avec cette baisse de la pression osmotique, nous avons constaté une diminution sensible des sucres totaux exprimés en glucose (3,4 g/ml dans la zone attaquée au lieu de 6,3 g/ml).

L'analyse chromatographique du liquide cortical extrait d'une région non attaquée donne sur le papier Whatman des taches nettement plus denses. Enfin, les sucres identifiés d'après leur R_f émigrent comme le stachyose, le saccharose, le glucose et le fructose.

Il ressort de nos recherches que les morsures répétées de *Leperesinus fraxini* Panz. au niveau des « roses du frêne » ne provoquent qu'un déséquilibre trophique localisé et ne paraissent pas modifier sensiblement la résistance de la plante. Cependant, l'intervention d'un autre facteur défavorable (sécheresse par exemple) peut exposer l'arbre à une attaque massive en diminuant sa vitalité. On sait, en effet, qu'au moment de l'essaimage les insectes recherchent les sujets souffreteux ou les troncs abattus pour y pratiquer leurs galeries de ponte en forme d'accolade. En cas d'attaque généralisée, la densité des populations est extrêmement forte et nous avons dénombré jusqu'à 300 larves sur une surface de 20 cm^2; dans ces conditions, l'arbre ne résiste plus aux lésions et meurt en l'espace de deux mois.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique, Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Les mitochondries du muscle à caractères de haute fréquence dans la larve de* Chironomus plumosus (*Insecte diptère*). Note (*) de Mme **Jacqueline Pochon-Masson**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez *Chironomus plumosus*, dans la région thoracique (*fig.* 1), nous avons trouvé un tissu myofibrillaire qui se différencie du tissu musculaire ordinaire, présent dans toutes les parties de la larve. Ses myofibrilles, observées en microscopie électronique, en raison de leur espacement, de leur grand diamètre, de leur courte période, du nombre des mitochondries qui les entourent, de la surface assez réduite du reticulum sarcoplasmique et des fréquentes sections trachéolaires, évoquent le muscle de haute fréquence décrit par Edwards (1). Leur situation au niveau de la région antérieure des glandes salivaires semble correspondre à celle de muscles alaires (2).

Vu au microscope électronique, ce muscle se différencie encore plus du type banal (*pl.* I), qu'en microscopie optique (*fig.* 2) (par exemple après une coloration selon Prenant).

Le fixateur de Grassé, sans traitement préalable, donne des images plus fines et plus précises que celles obtenues par le fixateur habituel (acide osmique tamponné selon Palade). La myofibrille, de 1 μ de diamètre, comporte entre 20 à 25 filaments. Deux d'entre eux et leur écart mesurent approximativement 0,4 μ. Entre ces filaments ayant une structure à pas hélicoïdal, les grossissements plus forts permettent l'observation d'un autre filament plus ténu, le filament secondaire. Nos plans de coupe n'offrent pas la possibilité de voir deux filaments secondaires comme le décrit Huxley (3). Nombreux sont les auteurs de grande compétence en ce domaine, nombreuses sont les discussions sur la théorie musculaire; le but de notre travail est différent, il s'attache plutôt à la présentation des mitochondries qui entrent en rapport étroit avec les myofibrilles.

Les stries Z, fortement osmiophiles et les stries M sont bien définies; les écarts entre deux stries Z, lus dans nos plans de coupe, variant de 1 à 3,5 μ.

Les mitochondries ont retenu notre attention, non pas seulement par l'importance de leurs proportions (jusqu'à 3 μ de longueur), mais aussi par leur faculté d'émettre de longues digitations qui se dirigent vers les myofibrilles et entrent à leur contact au niveau des stries Z. Nous appelons ces évaginations, des tubules mitochondriaux. D'une longueur de 1 μ environ, la valeur de leur diamètre oscille autour de 0,1 μ. Les crêtes mitochondriales, en nombre élevé, sont perpendiculaires au grand axe de l'organite et parallèles, le plus souvent, à l'axe du tubule. De même que Karrer (4) nous leur trouvons une largeur comprise entre 13 et 27 mμ.

Nos photographies ne nous ont pas permis de voir si la membrane à l'extrémité tubulaire est discontinue au point de contact avec la myofibrille. Une mitochondrie envoie fréquemment des tubules dans des directions variées, soit vers des myofibrilles voisines, soit vers deux stries Z d'une même myofibrille. D'autre part, une strie Z peut être atteinte par plusieurs digitations. Cette modification tubulaire des mitochondries illustre les convictions au sujet des échanges et des réactions chimiques, dues à la

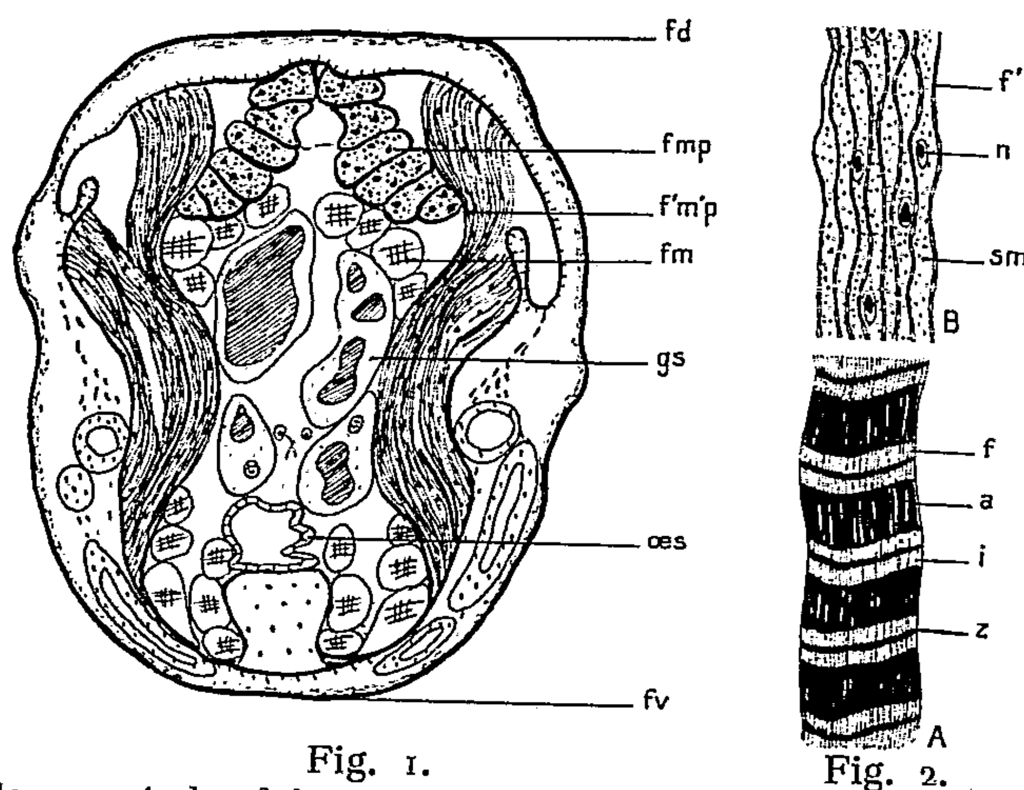


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Emplacement des faisceaux musculaires étudiés, dans une coupe transversale du Chironome. fd, face dorsale de la larve; fv, face ventrale. On peut voir à côté des faisceaux musculaires classiques : fm, les faisceaux musculaires particuliers à haute fréquence; fmp, en coupe transversale; f'm'p, en coupe longitudinale; gs, glande salivaire; à ce niveau, section des deux lobes antérieurs. œs, œsophage.

Fig. 2. — Schémas montrant les différences entre les deux fasiceaux myofibrillaires étudiés en microscopie optique, à fort grossissement après une coloration à l'hématoxyline ferrique. A : f, myofibrille classique; a, disque sombre; i, disque clair; z, strie Z qui relie toutes les myofibrilles au même niveau. B : f', myofibrille particulière à haute fréquence. Celle-ci s'individualise et bien que conservant une alternance de disques sombres et clairs, l'effet des bandes dans le faisceau musculaire est supprimé; la strie Z n'est plus continue à travers l'ensemble du faisceau musculaire. n, noyau; ils sont disséminés entre les myofibrilles au lieu d'être périphériques. sm, sarcoplasme riche en mitochondries.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Larve de *Chironomus plumosus*. Fixation par le fixateur Grassé.

PLANCHE I.

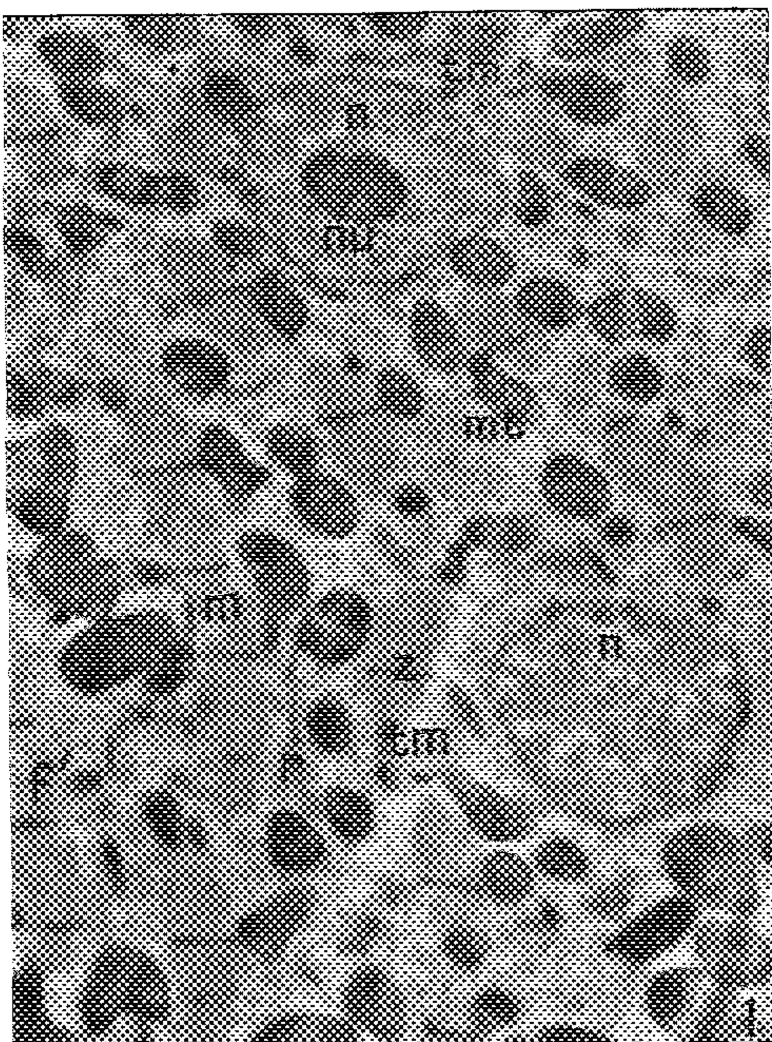
Fig. 1. — Coupe de muscle à haute fréquence. Abondance des mitochondries (mt) entre les myofibrilles (f') et des sections de tubules mitochondriaux (tm). Les stries Z (z) ne sont pas réunies en ligne. Les stries M (m) moins osmiophiles sont lisibles. Le réticulum sarcoplasmique (r) se révèle par quelques doubles membranes allongées. Dans le noyau supérieur (n), présence du nucléole (nu) (G × 5 500).

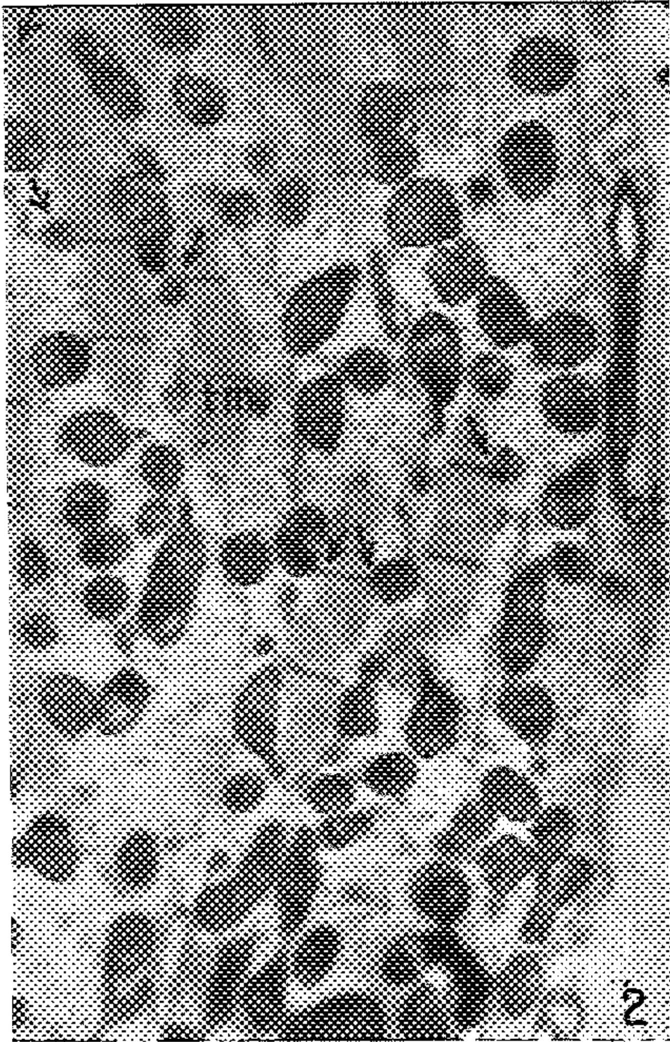
Fig. 2. — Nombreuses sections de tubules mitochondriaux (tm) et leur rapport avec la strie Z des myofibrilles, indiqué par des flèches. En bordure du faisceau musculaire, une cellule trachéolaire (ct) (G × 5 700).

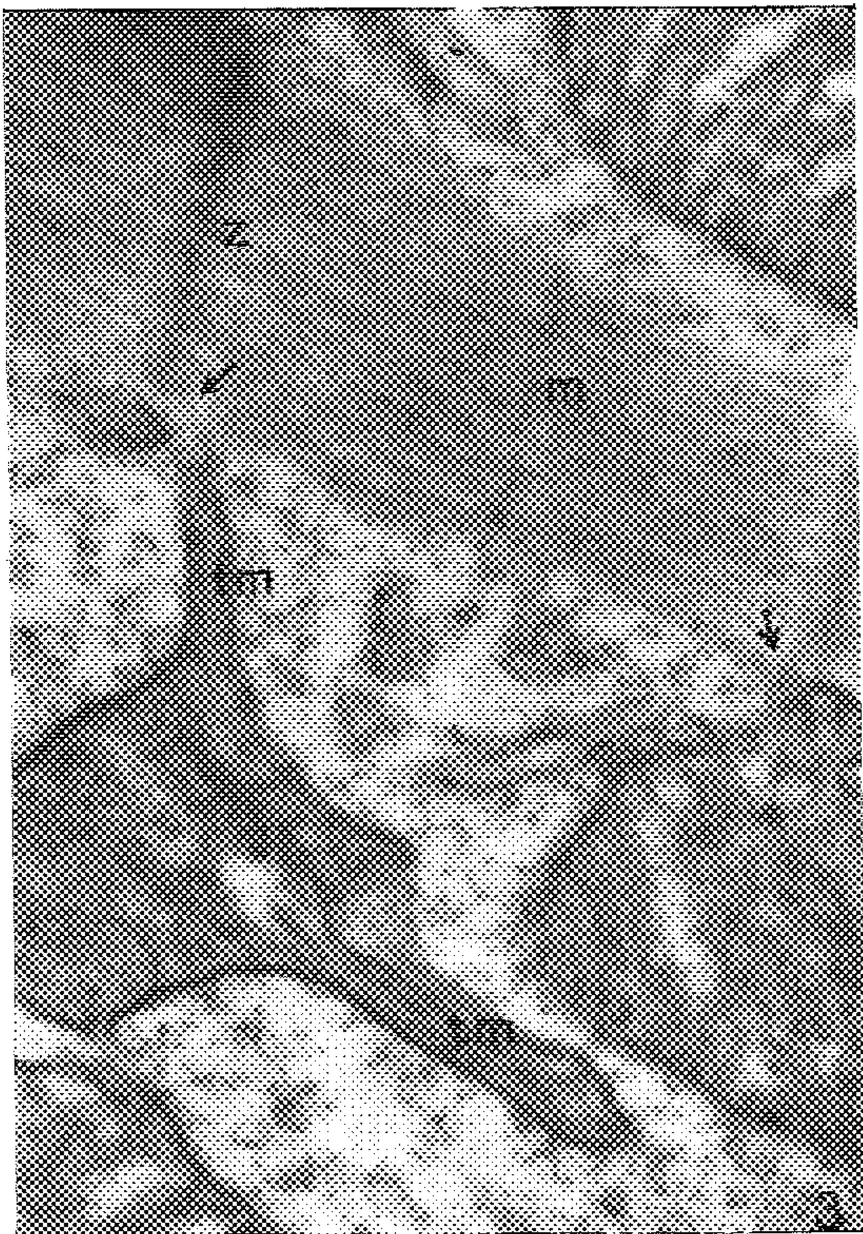
Fig. 3. — Ce grossissement plus fort permet l'observation d'une mitochondrie qui forme deux (ou plusieurs) digitations, dont l'une, dans la section de la coupe, se dirige nettement vers la strie Z (z) de la myofibrille. Les crêtes sont parallèles au grand axe du tubule mitochondrial (G × 37 500).

Fig. 4. — Coupe du muscle le plus répandu chez la larve de *Chironomus plumosus*. Les stries Z (z) nettement définies relient au même niveau toutes les myofibrilles (f) du faisceau musculaire. Les mitochondries (mt) sont peu abondantes, mais les vésicules du réticulum sarcoplasmique (r) sont assez nombreuses (G × 12 000).

PLANCHE I.







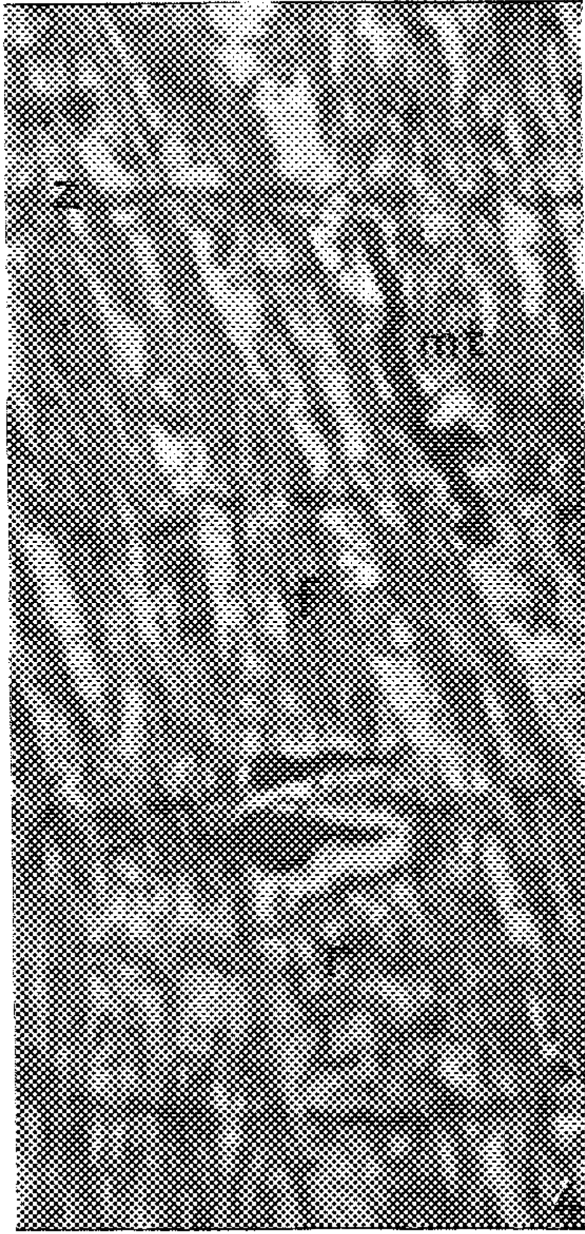


PLANCHE II.

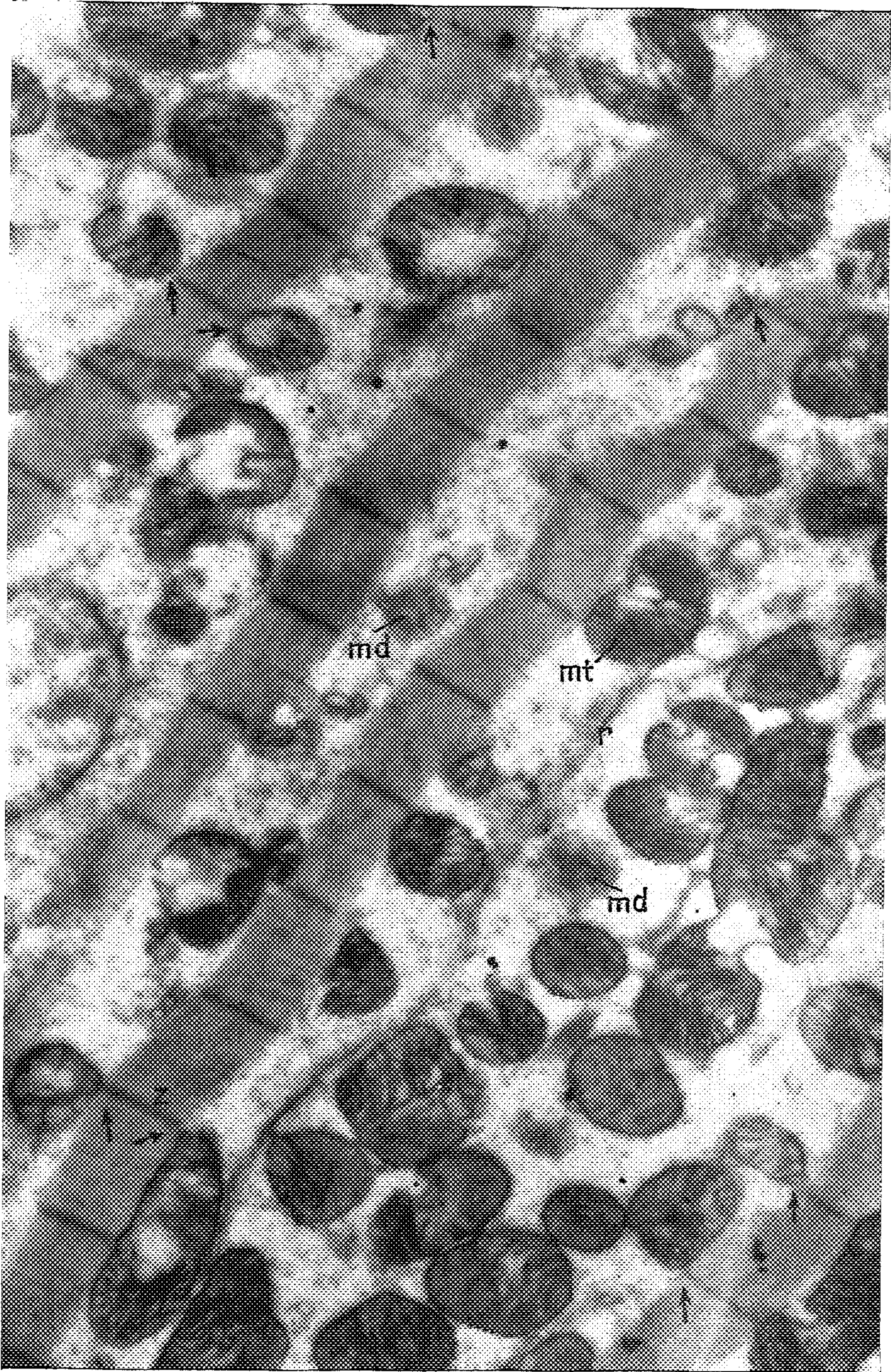


PLANCHE III.

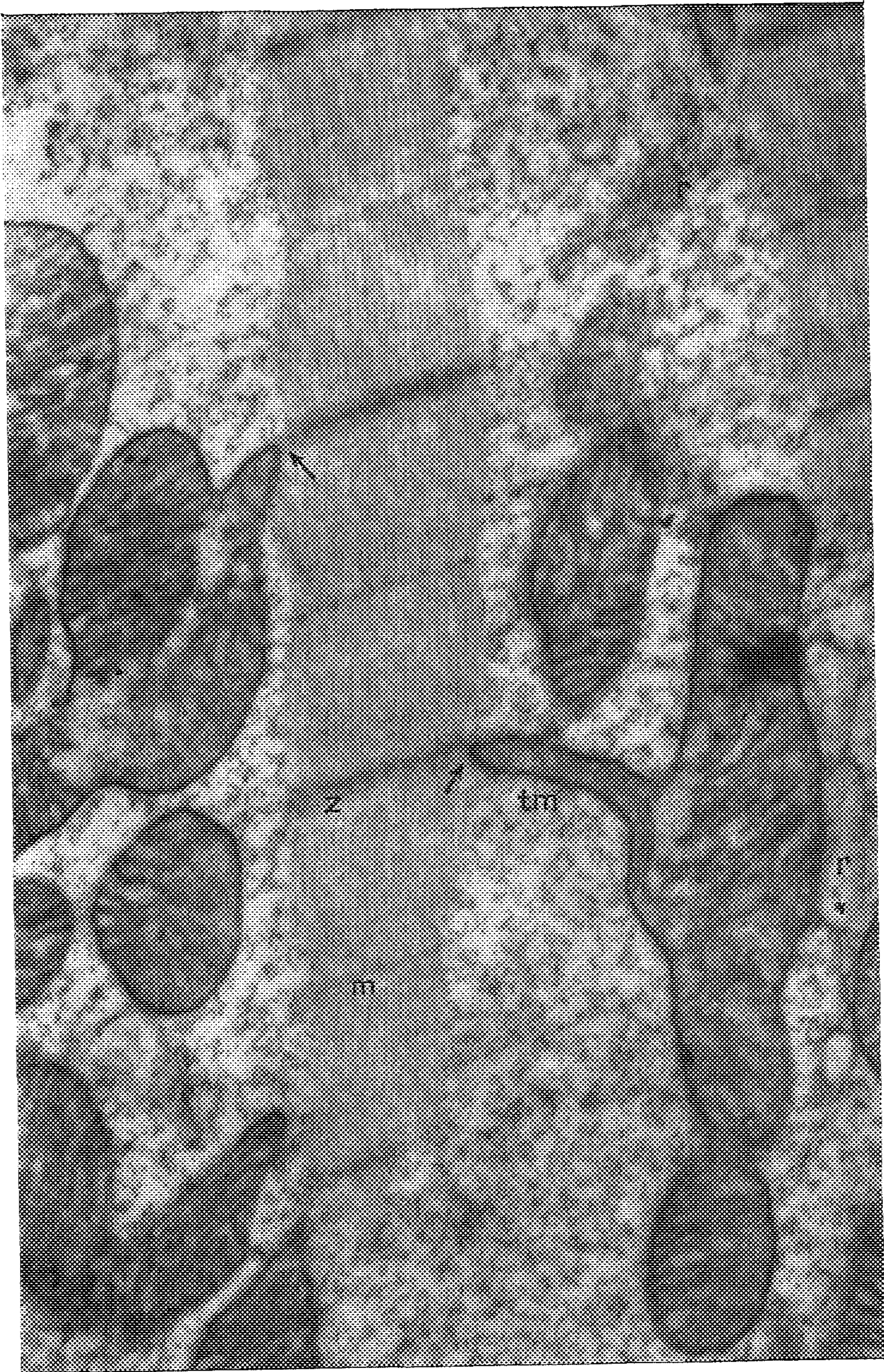
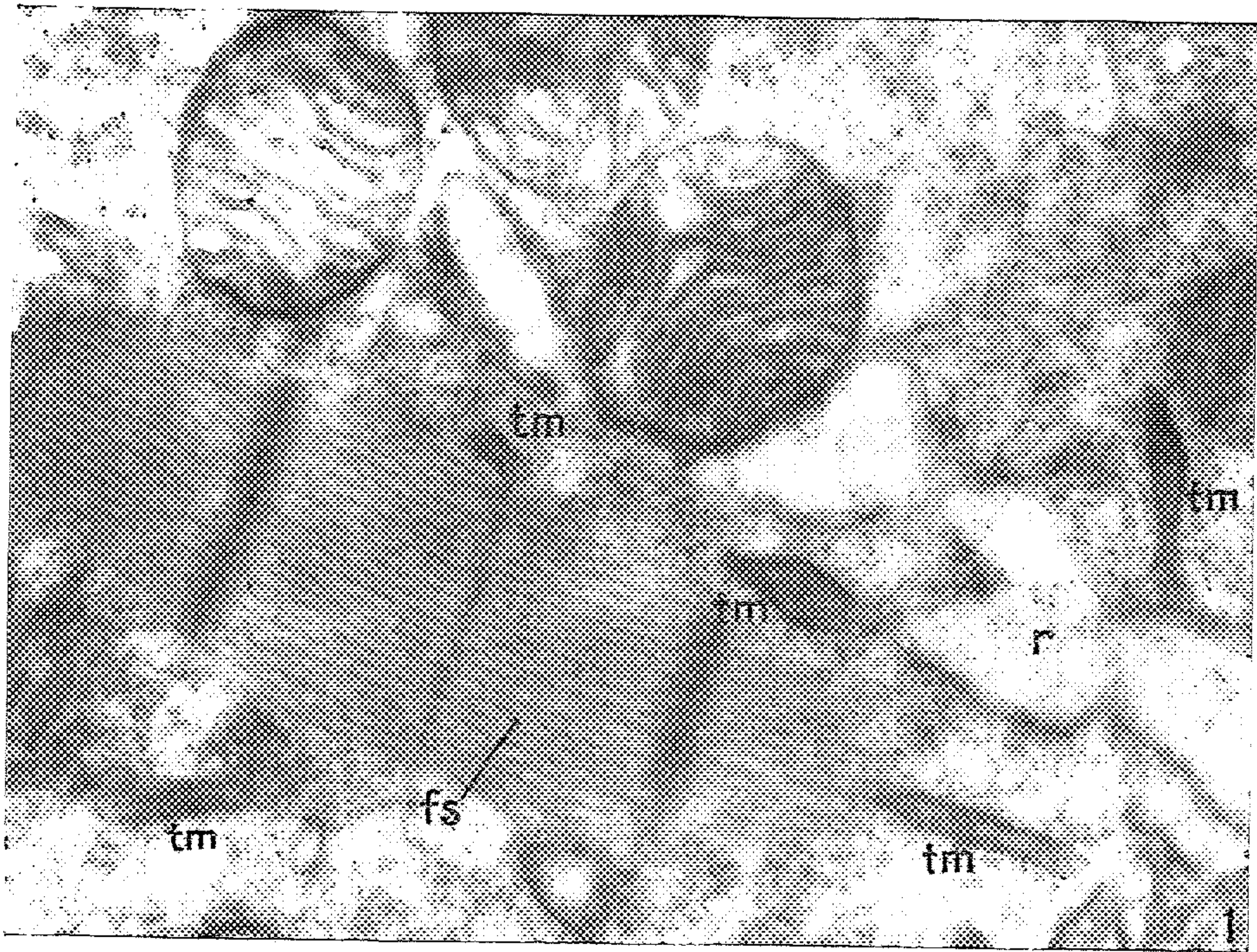
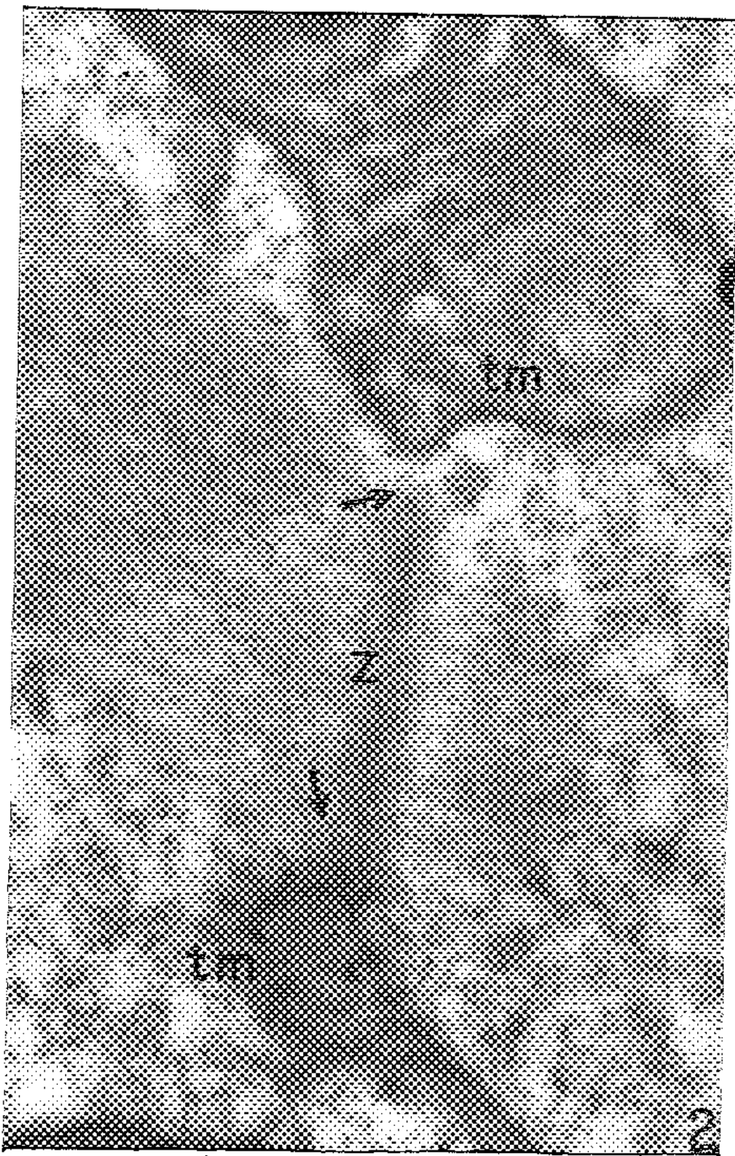


PLANCHE IV.





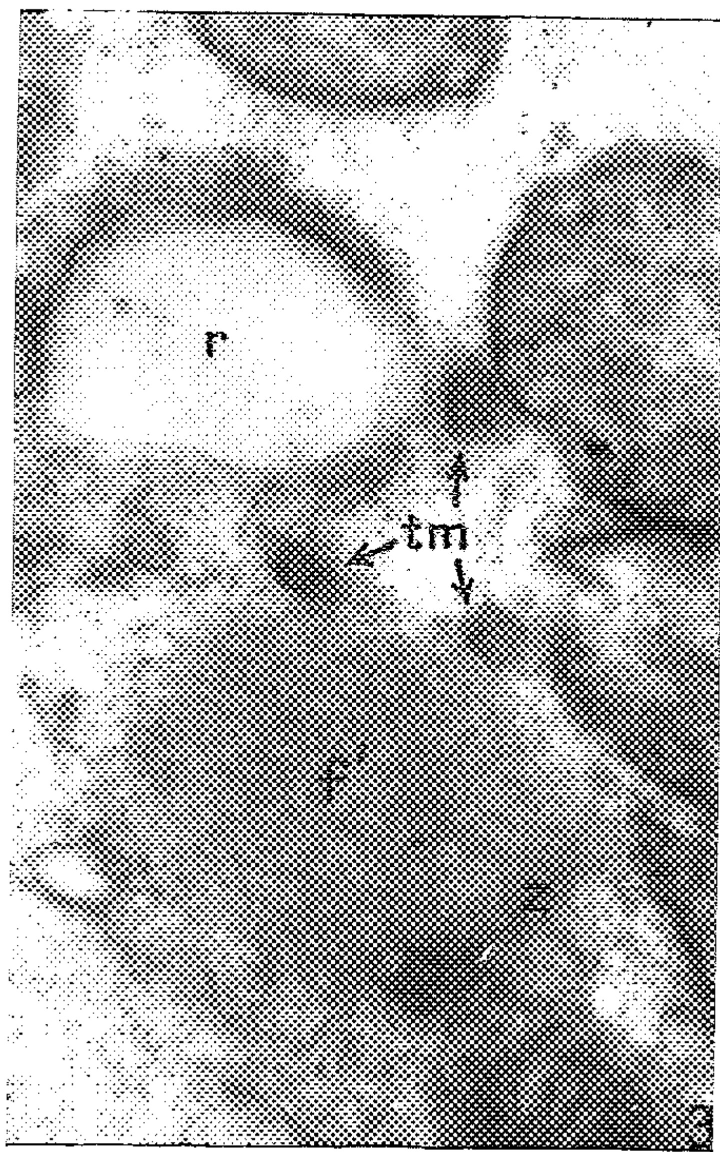


PLANCHE II.

Les membranes doubles du réticulum (r) s'allongent parallèlement aux myofibrilles, et paraissent relier les mitochondries (mt) aux formes et aux tailles diverses, dont certaines d'entre elles semblent tomber en dégénérescence (md). Les flèches indiquent toujours les mêmes rapports mitochondriaux avec les stries Z (z) (G × 14 700).

PLANCHE III.

Coupe longitudinale d'une digitation mitochondriale typique (tm). Ce tubule mesure près d'un micron pour se diriger vers la strie Z. Les crêtes sont perpendiculaires au grand axe de la mitochondrie (dont la longueur s'approche de 4 μ) et parallèle au grand axe du tubule. Petites vésicules du réticulum dans le sarcoplasme (r), d'autres plus importantes s'appuient sur les membranes de plusieurs mitochondries (G × 31 200).

PLANCHE IV.

Fig. 1. — On peut observer les filaments secondaires (fs) dans la myofibrille (f'). Plusieurs coupes longitudinales de digitations mitochondriales (tm) et longues vésicules du réticulum (r) (G × 37 500).

Fig. 2. — Une même strie Z (z) peut être en rapport avec plusieurs mitochondries (mt) (G × 37 500).

Fig. 3. — Coupe très oblique d'une myofibrille (f') ce qui lui donne un aspect de réseau, et de nombreux tubules mitochondriaux (tm). Une très grande vésicule (r) (G × 37 500).

présence de ces organites à des niveaux particulièrement intéressants des éléments contractiles. Que ce soit le siège d'une action enzymatique ou non [selon Russel et Barnett ([5]) l'acétylcholinestérase agirait dans la bande M, tandis que la réaction localisée dans la strie Z ne serait pas enzymatique], l'ultrastructure s'est hautement différenciée et orientée pour être un support fonctionnel de grande efficacité.

Le reticulum sarcoplasmique s'exprime par de longues membranes doubles, qui courent parallèlement à la direction myofibrillaire et relient les mitochondries. Parfois les membranes s'écartent et forment de grandes vésicules accolées aux membranes mitochondriales ([6]). Il s'exprime aussi par quelques petites vésicules. Bien que peu abondant et d'une organisation simple, ce système doit avoir un rôle dans la conduction et dans l'activité mitochondriale. Dans ce cas, la myofibrille paraît avoir plus de rapport avec les tubules mitochondriaux qu'avec ceux du reticulum.

Voici un bel exemple, et des modifications structurales obtenues en liaison avec les exigences chimiques de ce tissu musculaire et de la plasticité mitochondriale.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) G. A. EDWARDS, H. RUSKA, P. DE SOUZA SANTOS et A. VALLESO-FREIRE, *J. Biophysic. Biochem. Cytol.*, Suppl. 2, (4), 1956, p. 143-156.

(2) P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zool.*, 10, 1951, p. 484 et 520.

(3) H. E. HUXLEY, *J. Biophysic Biochem. Cytol.*, 3, (2), 1957, p. 631.

(4) H. E. KARRER, *J. Biophysic. Biochem. Cytol.*, 6, (3), 1959, p. 383.

(5) BARNETT, J. RUSSEL et G. E. PALADE, *J. Biophysic. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 163.

(6) R. KEITH et PORTER, *J. Biophysic. Biochem. Cytol.*, suppl. 2, (4), 1956, p. 163.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C.N.R.S. 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CYTOLOGIE. — *Caractères cytologiques des cellules lumineuses chez quelques Téléostéens.* Note (*) de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Démonstration de l'homologie des cellules lumineuses et de l'élaboration d'un même produit de sécrétion chez six espèces de *Téléostéens Stomiatidæ*. Mise en évidence de grandes différences morphologiques opposées à une identité histochimique dans les structures basophiles, dont la structure ergastoplasmique est prouvée.

Quelle que soit la diversité des types de photophores réalisés chez les *Téléostéens Stomiatidæ* ([1]), ([2]), on peut toujours reconnaître dans ces organes un plan commun d'organisation et, qui plus est, identifier un certain nombre de structures indiscutablement homologues d'un type à l'autre. En particulier ces photophores renferment toujours un groupe de cellules dites *lumineuses*, bien caractérisées et par leurs relations anatomiques et par leurs caractères cytologiques généraux : le cytoplasme de ces cellules est toujours riche en structures basophiles et en grains de sécrétion acidophiles. L'étude de six espèces capturées dans le détroit de Messine (*Argyropelecus hemigymnus* Cocco; *Maurolicus pennanti* Walb.; *Cyclothone microdon* Br.; *Vinciguerria attenuata* Cocco; *Ichthyococcus ovatus* Cocco et *Chauliodus sloanei* Bl. et Schn.) nous a permis d'établir quelques caractères histochimiques de ces cellules et de préciser leurs particularités cytologiques.

Les caractères *histochimiques* sont remarquablement identiques parmi toutes les espèces étudiées ([3]). Les grains de sécrétion, de nature glycoprotidique, sont toujours très riches en aminoacides à fonction phénol et en protides sulfhydrilés. Au niveau des structures basophiles, on décèle une protéine basique qui a de nombreux caractères communs avec la composante protidique des grains de sécrétion. A côté d'une grande quantité d'acide ribonucléique, les structures basophiles contiennent un glucide oxydable en 1-hydroxy-2-amino ou 1-hydroxy-2-alkylamine par l'acide periodique ou le tétraacétate de plomb. Les variations d'intensité des réactions sont faibles d'une espèce à l'autre. Seuls les *Cyclothone*, dont l'aptitude à la bioluminescence est d'ailleurs douteuse, font exception.

L'intervention des structures basophiles dans la synthèse des grains de sécrétion est conforme aux notions actuelles. Mais à l'homogénéité histochimique s'oppose la *diversité morphologique* des structures :

1. Chez *Argyropelecus* comme chez *Maurolicus* ([4]), ([5]) (*pl.* I, *fig.* 5), les cellules lumineuses approximativement hexagonales, forment des cordons parallèles dans la vaste enceinte limitée par le réflecteur. Leur cytoplasme basophile, abondant contre la membrane cellulaire et autour du noyau, dessine aussi des trabécules autour des grains de sécré-

tion. Après les fixations et les colorations usuelles il apparaît homogène à l'analyse optique. Au microscope électronique (*pl.* III), sa structure ergastoplasmique est incontestable : il est constitué par un très abondant reticulum endoplasmique dont les parois sont garnies de grains de Palade.

2. Chez *Cyclothone* (*pl.* I, *fig.* 2) dont les cellules lumineuses sont groupées en acini, le cytoplasme basophile est relégué avec le noyau au pôle basal de la cellule. Il est homogène en microscopie optique, mais cependant creusé de canalicules sinueux et d'orientation quelconque qui correspondent au chondriome.

3. La polarité des cellules lumineuses est encore plus nette chez *Vinciguerria* et les espèces suivantes : les cellules très longues, ont une disposition radiaire dans les photophores sphériques; les grains de sécrétion forment un long cône au-dessus des structures basophiles tout à fait basales.

Chez *Vinciguerria* (*pl.* I, *fig.* 4), le cytoplasme basal, bien délimité, est homogène. Comme chez *Cyclothone*, il est parcouru par de longues mitochondries; mais leur direction est ici axiale (*pl.* I, *fig.* 6).

4. L'ergastoplasme a une disposition identique chez *Ichthyococcus* (*pl.* I, *fig.* 3), mais il est délaminé en fines membranes ondulées, à disposition serrée. Un à deux noyaux à gros nucléole polymorphe affleurent à la limite distale de l'ergastoplasme. A quelque distance, dans la masse des grains de sécrétion, existe une flaque basophile possédant tous les caractères histochimiques de l'ergastoplasme basal mais dépourvue de structure analysable en microscopie optique.

5. On trouve deux types de cellules lumineuses dans les grands photophores de *Chauliodus* (*pl.* I, *fig.* 1). Dans les cellules de la *sphère proximale*, l'ergastoplasme basal est composé de lames ondulées soit orientées parallèlement à l'axe de la cellule, soit disposées concentriquement. Le noyau de ces cellules est souvent tangent à la limite de l'ergastoplasme, mais en est parfois nettement distant. Comme chez toutes les espèces étudiées, ce noyau sphérique est pauvre en acide désoxyribonucléique. Son gros nucléole, très variable de forme et de situation, est souvent accolé à la membrane nucléaire. Dans la *calotte distale*, les structures basophiles sont présentes soit sous forme de lames ergastoplasmiques typiques mais dont l'emplacement n'est pas forcément basal, soit sous forme de *parasomes* pelotonnés (*pl.* II, *fig.* 1 et 2). Les lames ergastoplasmiques sont généralement accolées à la membrane cellulaire et lui sont parallèles. Les parasomes sont souvent situés au contact des noyaux qu'ils entourent parfois (*pl.* II, *fig.* 3, 4 et 5).

Tous les caractères histochimiques de l'ergastoplasme des cellules de la sphère profonde peuvent être retrouvés au niveau des parasomes du cône distal. Ces derniers semblent cependant spécialement riches en protides sulfhydrilés, caractéristique déjà établie chez d'autres espèces [6].

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Grand photophore ventral de *Chauliodus*. Halmi, tétrazoréaction de Danielli (G × 120). Les longues cellules de la sphère profonde (SP) sont disposées radiairement. Dans le cône distal (CD) les cellules lumineuses ont une disposition plus irrégulière et contiennent de nombreux parasomes. L, cellules de la « lentille »; P, couche pigmentaire doublée intérieurement d'un mince réflecteur à guanine; F, zone fibrillaire distale; E, épithélium général.

Fig. 2. — Photophore de *Cyclothone*. Bouin, tétrazoréaction de Danielli (G × 500). Dans l'enceinte formée par le réflecteur R et la couche pigmentaire P, les cellules lumineuses CL sont groupées en acini. Le photophore est obturé ventralement par les cellules de la « lentille » L.

Fig. 3. — Partie basale des cellules lumineuses chez *Ichtyococcus*. Bouin, réaction de l'arginine de Sakaguchi (G × 2000) remarquer la forte réaction de l'ergastoplasme délaminé. N, noyaux; G, grains de sécrétion.

Fig. 4. — Partie basale des cellules lumineuses chez *Vinciguerria*. Bouin, tétrazoréaction de Danielli après blocage à l'iode (Landing et Hall) (G × 2000). Les grains de sécrétion G donnent une réaction plus intense que l'ergastoplasme.

Fig. 5. — Cellules lumineuses de *Maurolicus*. Bouin, réaction des protides sulfhydrilés totaux de Barnett et Seligman (G × 2000). G, grains de sécrétion; E, ergastoplasme.

Fig. 6. — Chondriome des cellules lumineuses chez *Vinciguerria*. Regaud postchromé, fuchsine d'Altmann-picrate de vert de méthyle. Comparer avec la figure 4.

PLANCHE II.

Fig. 1 et 2. — Cellules de la calotte distale de *Chauliodus*. Halmi, contraste de phase (G × 2000). Les structures basophiles sont présentes sous forme d'ergastoplasme E, souvent accolé aux membranes cellulaires M, ou de parasomes P. N, noyau; G, grains de sécrétion; ZG, zone gélatineuse.

Fig. 3, 4 et 5. — Rapports des parasomes de *Chauliodus* avec les noyaux. Halmi, hémalun-picro-indigo-carmin après action de la ribonucléase (G × 2500). Les noyaux allongés, souvent échancrés (*fig.* 4) pourvus d'un ou deux gros nucléoles (nu) sont au contact des parasomes.

PLANCHE III.

Micrographie électronique d'une cellule lumineuse de *Maurolicus* proche de la zone lentiforme (G × 25 000). Remarquer l'importance de l'ergastoplasme entourant les grains de sécrétion G et prenant part à leur formation (→). Certaines figures très denses aux électrons (cr) sont probablement à interpréter comme des « cristalloïdes » caractéristiques de la fin de l'évolution des grains de sécrétion. M, mitochondries.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) A. BRAUER, *Wiss. Ergebn. Valdivia*, Jena II, 15, 1908.

(2) J. NUSBAUM-HILAROWICZ, *Result. Camp. Sc. Monaco*, 58, 1920, 115 pages et 65, 1923, 100 pages.

(3) J.-M. BASSOT, *Ann. Histochimie*, 1960 (sous presse).

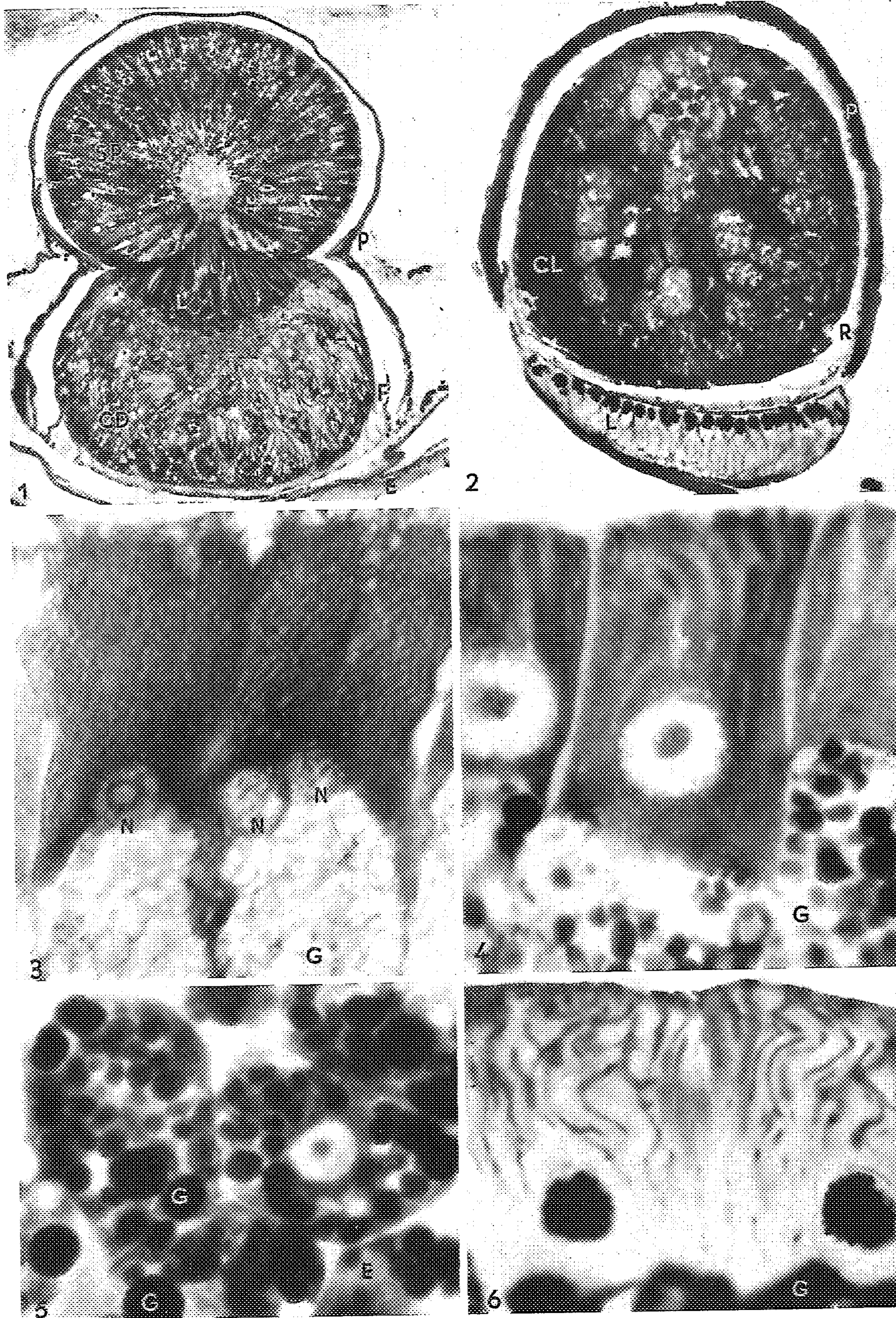
(4) J.-M. BASSOT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1909.

(5) J.-M. BASSOT, *Arch. Anat. micr.*, 1960 (sous presse).

(6) M. GABE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1907.

(Institut Océanographique, Paris et Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique du C. N. R. S., Ivry-sur-Seine.)

PLANCHE I.



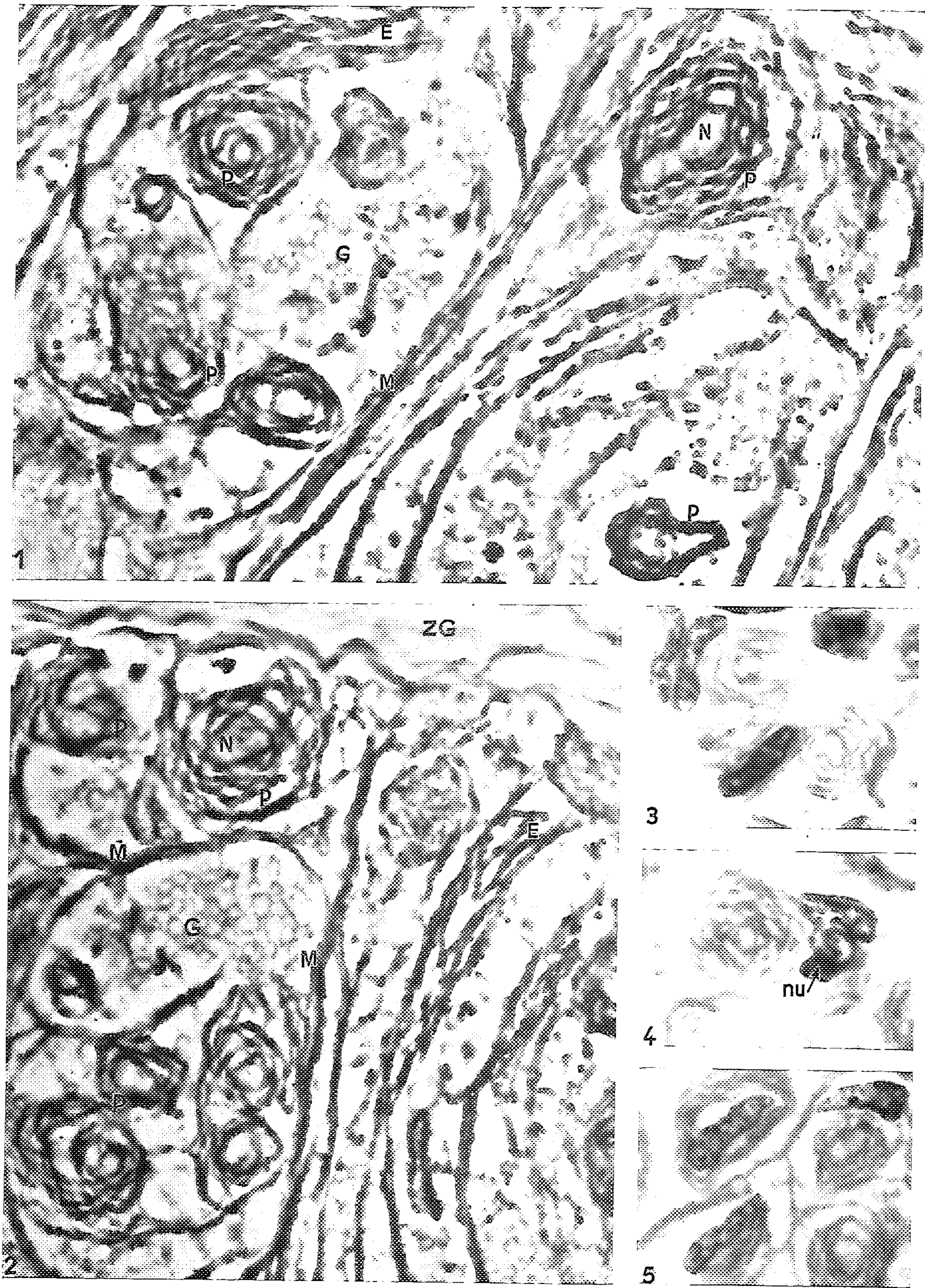
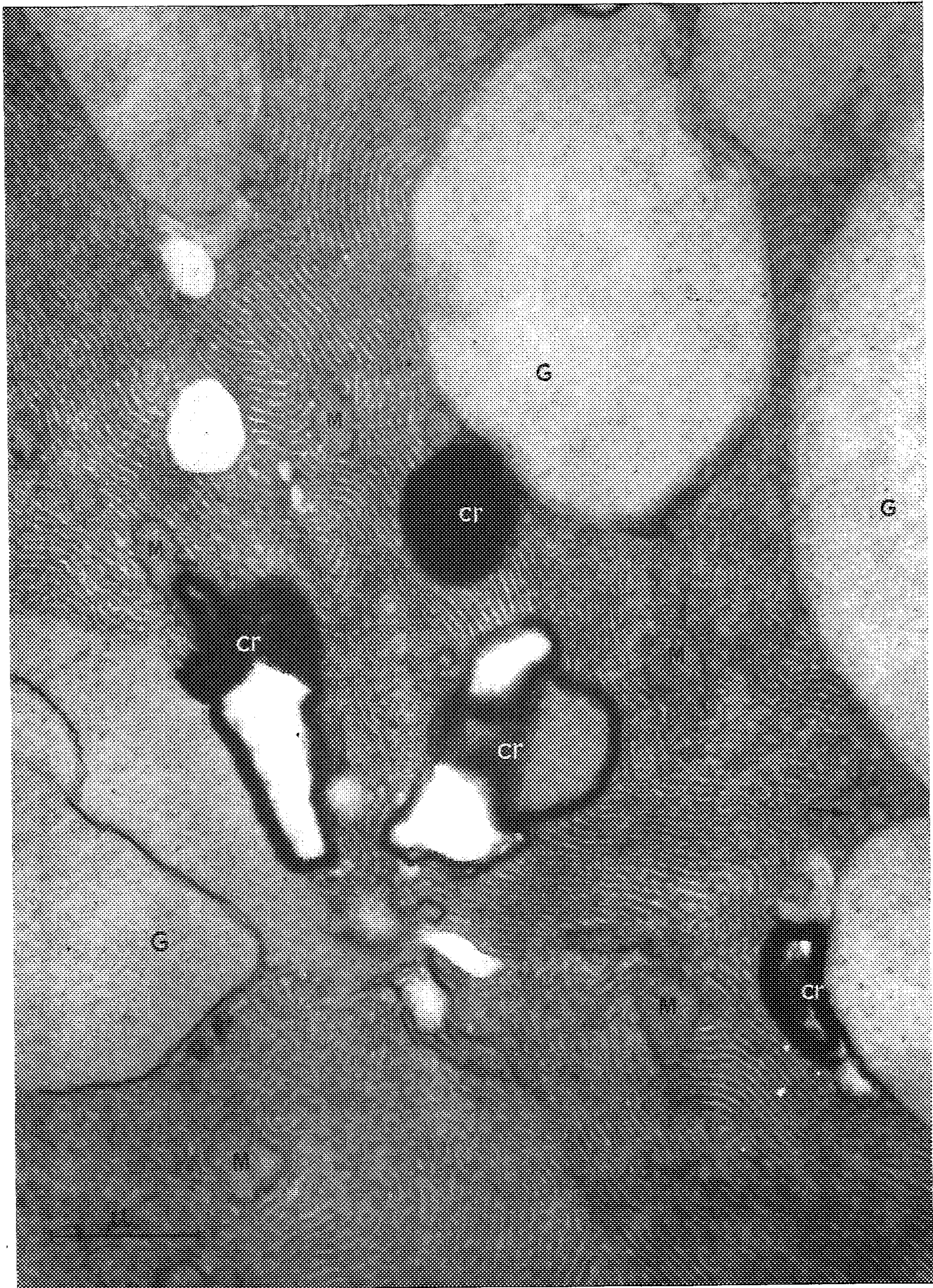

E
P
N
P
G
P
M
P
1
ZG
P
N
P
M
E
G
M
P
2
3
nu
4
5

PLANCHE III.



EMBRYOLOGIE. — *Sur une nouvelle modalité de la culture organotypique.* Note (*) de M. **Étienne Wolff**, présentée par M. Robert Courrier.

On interpose une fine membrane anhiste entre les milieux de culture et les fragments d'organes explantés *in vitro*. Cette membrane est utilisée directement comme membrane limitante par les explants, qui n'édifient pas d'enveloppe cellulaire continue. Ceci évite d'importants remaniements de forme et de structure et permet la culture d'explants de faible épaisseur sur de grandes surfaces.

La méthode de culture d'organes que j'ai mise au point avec K. Haffen (1) a permis d'aborder de nombreux problèmes. Elle est actuellement utilisée dans beaucoup de laboratoires. Sur les milieux nutritifs, gélifiés par de l'agar-agar, l'explant régularise ses contours. S'il s'agit d'un organe entier, tel une gonade, il conserve ou acquiert une forme et une structure quasi normales. Par contre, un fragment d'organe ou plusieurs fragments associés subissent des remaniements considérables. L'explant se tasse sur lui-même en un amas qui tend à prendre une forme sphérique ou lenticulaire. L'ensemble de l'explant s'entoure d'une membrane continue de nature épithéliale ou conjonctive. Celle-ci se constitue aux dépens de tissus quelconques qui se trouvent par hasard au voisinage de la surface libre. Ainsi, un explant de foie peut être limité par une assise de cellules hépatiques, par une membrane mésothéliale empruntée à la capsule ou aux cloisons de l'organe, ou par les deux formations à la fois (2). Un explant constitué de fragments associés de mesonephros s'entoure en partie d'une membrane épithéliale qui provient de tubes urinifères déroulés, en partie d'assises conjonctives aplaties.

Très généralement, le résultat de l'explantation de fragments d'organes, sur notre milieu de culture, est la formation d'une enveloppe limitante continue. C'est aussi la condition du succès de la culture.

Ces remaniements de forme et de structure font parfois obstacle au développement de l'explant. Le tassement de l'organe sur lui-même nuit à la respiration des tissus situés en son centre, la membrane s'oppose à la croissance périphérique des tissus. Peut-on éviter la formation de cette membrane, les remaniements et les inconvénients qu'elle entraîne dans certains cas ? J'ai obtenu ce résultat en fournissant à l'explant une fine membrane anhiste, la membrane vitelline de l'œuf non incubé de poule.

On étale sur le milieu de culture un morceau de la membrane vitelline bien lavée dans le liquide de Tyrode, face interne tournée vers le haut. On dépose sur cette membrane de petits fragments d'organe, soit en les réunissant, soit en les dispersant. Deux modalités sont à envisager. Ou bien les explants sont laissés tels quels sur la membrane qui les limite du côté du substratum, ou bien on replie la membrane sur les explants, qui sont alors enveloppés comme dans un sac, avec une membrane qui les

limite aussi vers le haut. Les essais ont porté essentiellement sur le mesonephros et le foie de l'embryon de poulet.

Dans le cas où il n'est fourni aux explants qu'une seule membrane limitante, ceux-ci édifient du côté libre une enveloppe cellulaire, comme dans les habituelles cultures d'organes. Quand ils sont placés entre deux membranes limitantes, leurs tissus s'appuient directement à ces membranes, ils n'édifient d'enveloppe cellulaire ni d'un côté ni de l'autre.

Dans les deux cas, les explants s'étendent considérablement en surface, tout en restant très plats. Le tissu conjonctif prolifère énormément, ouvrant en quelque sorte la voie aux autres tissus, et c'est dans un feutrage de conjonctif que les structures différenciées, tels les tubes du mesonephros, progressent et se ramifient. Il ne se forme pas d'enveloppe cellulaire continue, la membrane vitelline sert de soutien aux cellules de l'explant; elle permet en outre les échanges entre les tissus et le milieu d'une part, entre les tissus et l'atmosphère, d'autre part.

Ce procédé présente, pour la culture d'organes débités en tranches fines, des avantages précis. Il permet de réaliser la culture d'explants de faible épaisseur sur de grandes surfaces. On peut en observer directement la croissance et la différenciation. Il évite des remaniements de structure internes et périphériques, consécutifs à la mise en culture de tissus dénudés. Il permet de cultiver des explants sur des milieux nutritifs beaucoup plus riches que les milieux habituels de la culture organotypique. On peut repiquer les explants, changer les conditions de nutrition, en transportant la membrane ou le sac tout entier sur un nouveau milieu. On peut enfin mettre en évidence l'action de substances diffusées par l'explant, en plaçant directement sur la membrane anhiste des organes ou des tissus dont on désire éprouver la réaction.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) ÉT. WOLFF et KATY HAFFEN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439.

(2) ÉT. WOLFF, *Acta Anatomica*, 30, 1957, p. 952-969.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Activité thyroïdienne comparée de deux hibernants : le Lérot* (Eliomys quercinus) *et le Spermophile* (Citellus citellus) *et d'un homéotherme : le Rat, au cours de l'exposition au froid pendant l'été.* Note (*) de MM. **François Lachiver** et **Vojislav Petrovíc**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'activité thyroïdienne, mesurée *in vivo* après injection de ^{131}I, est accrue chez le Lérot et le Rat et diminuée chez le Spermophile à la suite d'une exposition brusque au froid en été.

Le séjour au froid en été détermine un accroissement de la calorification chez les Mammifères hibernants et homéothermes ([1]). Chez ces derniers cette thermogénèse accrue est liée à une augmentation de l'activité thyroïdienne, mise en évidence à l'aide de tests variés, tant histologiques que biochimiques. Par contre, chez les hibernants domestiques [Hamster doré ([2]), ([3]), ([6])] et sauvages [Lérot, Loir, Hamster ([2]), Spermophile (*Citellus tridecemlineatus*) ([4]), ([5])], l'étude histologique semble montrer une involution thyroïdienne au cours de l'exposition au froid en été. Cependant, Knigge ([6]) utilisant l'iode radioactif ^{131}I constate un accroissement de la sécrétion thyroïdienne chez le Hamster doré placé à 5° C.

En présence de ces résultats apparemment divergents, nous avons entrepris, à l'aide de ^{131}I, une étude comparée de l'ampleur et de la rapidité des modifications thyroïdiennes déterminées par une exposition brusque au froid chez deux hibernants, le Lérot et le Spermophile et chez un homéotherme, le Rat.

Méthodes. — La radioactivité de la thyroïde, après injection intrapéritonéale de ^{131}INa est déterminée *in vivo* à l'aide d'un compteur à scintillation, l'animal non anesthésié étant immobilisé dans un tube de verre. L'évolution de cette radioactivité en fonction du temps permet de déterminer le coefficient de sécrétion hormonale apparente ([7]) k_4 (exprimé en pour-cent par jour) et qui représente une mesure valable de la vitesse de sécrétion hormonale thyroïdienne ([8]). Sept lérots (série I) groupés par 3 et 4 dans des cages séparées sont ainsi suivis durant 15 jours à la température extérieure, réinjectés puis étudiés à la chambre froide pendant 8 jours.

Quatre lérots (série II) et six spermophiles placés dans des cages individuelles, puis 5 rats Wistar mâles groupés, reçoivent une injection unique de ^{131}INa. Ils sont suivis à la température extérieure et pendant l'exposition au froid respectivement durant 6 et 10 jours pour les spermophiles et durant 4 et 4 jours pour les rats et les lérots.

Les animaux reçoivent un régime alimentaire adapté à chaque espèce : Lérots : fruits variés, pain d'épice, tournesol; Spermophiles : céréales (orge, blé, maïs), tournesol, carottes, salade; Rats : biscuits Duterne.

Résultats. — Le tableau rassemble les valeurs moyennes du coefficient de sécrétion $k_4^{t°}$ obtenues aux différentes températures d'exposition t° C pour les trois espèces étudiées.

Lérots. — A 19° C, $k_4^{19°}$ est respectivement de 25,3 ± 5,3 % j^{-1} pour la série I et 11,8 ± 2,5 % j^{-1} pour la série II. Dans les deux séries nous constatons une augmentation rapide de la sécrétion hormonale après exposition à 5° C, le temps de latence de la réponse au froid étant de 6 h en

moyenne. Cette sécrétion accrue se maintient durant les deux ou trois premiers jours, tant que l'animal reste actif et réveillé, et pour cette période, $k_4^{5°}$ est respectivement de 40,8 ± 11 % j^{-1} dans la série I et 24,9 ± 6,9 % j^{-1} dans la série II.

Date de l'expérience.	Espèce.	Poids moyen (g).	Coefficient moyen de sécrétion apparente k_4 % j^{-1} à la température de		
			23° C.	5° C.	
Juin 1959.	Rats	180	19,1 ± 2,8 (*)	30,2 ± 1,8	
			23° C.	5° C.	
Juin 1959.	Spermophiles	159	6,0 ± 2,1	2,7 ± 1,1	
			19° C.	5° C. Calculé pour : 1. Période initiale d'activité.	5° C. Calculé pour : 2. Toute la durée d'exposition
Juin-Juillet 1957.	Lérots Série I	62	25,3 ± 5,3	40,8 ± 11	32,8 ± 6,3
Juin-Juillet 1957.	Lérots Série II	62	11,8 ± 2,5	24,9 ± 6,9	13,5 ± 2,9

(*) Erreur standard de la moyenne.

Seuls quatre lérots de la série I restent constamment réveillés durant 8 jours et pour ces derniers le coefficient de sécrétion moyen, égal à 22,8 ± 5,2 % j^{-1} à 19° s'élève à 43,2 ± 8,7 % j^{-1} à 5° C. Tous les autres lérots présentent des périodes de léthargie plus ou moins longues. Or, durant le sommeil k_4 diminue considérablement et peut s'annuler si la léthargie se prolonge. La valeur du coefficient de sécrétion moyen calculé pour toute la période d'exposition à 5° C dépend donc des durées respectives des phases d'activité et de léthargie. Par exemple, un lérot de la série I pour lequel $k_4^{19°} = 8,6$ % j^{-1}, présente durant une période initiale d'activité de 96 h à 5° C un coefficient $k_4^{5°} = 28,2$ % j^{-1}. Puis de 96 à 122 h, l'animal se trouve en léthargie et la sécrétion est nulle. Le réveil rétablit $k_4^{5°}$ à une valeur de 22,9 % j^{-1}. Calculé pour la durée totale d'exposition à 5° C, k_4 est en moyenne de 18,8 % j^{-1}.

Spermophiles. — A 23° C, $k_4^{23°}$ est égal en moyenne à 6,0 ± 2,1 % j^{-1}. L'exposition au froid détermine chez certains animaux une inhibition temporaire durant 2 à 3 jours, et chez tous un ralentissement marqué de la sécrétion hormonale, $k_4^{5°}$ étant de 2,7 ± 1,1 % j^{-1}. Mais tous les spermophiles restent éveillés et actifs au froid.

Rats. — L'exposition au froid entraîne en 6 h environ un accroissement sensible du coefficient de sécrétion qui s'élève de 19,1 ± 2,8 % j^{-1} à 23° C à 30,2 ± 1,8 % j^{-1} à 5° C et se maintient ensuite à cette valeur.

Discussion. — L'exposition brusque à une température de 5° C augmente en quelques heures la sécrétion thyroïdienne d'un hibernant, le Lérot et d'un homéotherme, le Rat. Chez un autre hibernant, le Hamster doré, et dans des conditions expérimentales analogues aux nôtres, Knigge [6] constate aussi une élévation de la sécrétion thyroïdienne suivie d'une inhibition après 12 h à 5° C sans que l'animal présente de léthargie.

La diminution ou l'arrêt de la sécrétion observée chez certains lérots semble, par contre, étroitement liée à l'apparition de léthargie et n'a pas lieu si l'animal reste toujours actif. Cette léthargie résulte vraisemblablement d'un jeûne partiel ou total, comme nous l'avons déjà montré (9), car le Lérot augmente beaucoup sa consommation alimentaire au froid et la ration fournie n'a pas toujours été suffisante. Or le jeûne réduit la sécrétion thyroïdienne du Rat (10). On peut donc supposer que le jeûne induit initialement une baisse de la sécrétion thyroïdienne chez le Lérot au froid, jeûne et hypoactivité thyroïdienne sommant ensuite leur action pour entraîner une diminution de la thermogénèse, puis de la température corporelle. Enfin la baisse de température corporelle détermine une chute accentuée de la sécrétion hormonale.

Notons enfin que l'augmentation d'activité thyroïdienne chez le Lérot au froid est insuffisante à assurer le maintien de l'homéothermie en l'absence d'autres facteurs, et en particulier d'une alimentation suffisante.

Chez le Spermophile, l'exposition au froid diminue sensiblement la sécrétion thyroïdienne, mais celle-ci ne semble pas susceptible d'induire rapidement la léthargie.

Comment interpréter la différence de réaction thyroïdienne au froid observée entre les deux espèces hibernantes : Lérot et Spermophile ? Brown-Grant (11) constate chez le Rat un accroissement de la sécrétion thyroïdienne lors d'une exposition à un froid modéré ($6^{o},5 < t^{o} < 11^{o},5$) et, par contre, une diminution ou une suppression de cette sécrétion si la température est très basse ($0^{o} < t^{o} < 2^{o}$). Ces données permettent d'envisager l'hypothèse suivante : la température limite à partir de laquelle la réaction thyroïdienne au froid est annulée ou inversée varie selon l'espèce en fonction de divers facteurs dont l'adaptation thermique préalable, celle-ci étant en relation probable avec les caractéristiques thermiques du biotope de chaque espèce. Ainsi le Spermophile rongeur terrestre diurne possédant un terrier où il peut se soustraire aux agressions extérieures, pourrait avoir une telle température limite supérieure à celle du Lérot nocturne, arboricole et ne disposant que d'abris provisoires en été.

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) Ch. Kayser, *Rev. Canad. Biol.*, 16, 1957, p. 303.
(2) M. Aron et Ch. Kayser, *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 395.
(3) H. W. Deane et Ch. Lyman, *Endocrinology*, 55, 1954, p. 300.
(4) M. Zalesky et L. J. Wells, *Physiol. Zool.*, 13, 1940, p. 268.
(5) R. A. Hoffman et M. Zarrow, *Acta Endocrinol.*, 27, 1958, p. 77.
(6) K. M. Knigge, R. S. Goodman et D. H. Solomon, *Amer. J. Physiol.*, 189, 1957, p. 415.
(7) C'est-à-dire non corrigé de la faible réabsorption par la glande de radioiodure provenant de la désioduration périphérique des hormones marquées sécrétées par la thyroïde.
(8) G. L. Brownell, *J. Endocrinol. and Met.*, 11, 1951, p. 1095.
(9) F. Lachiver et Ch. Kayser, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1807.
(10) J. Reichlin, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 470.
(11) K. Brown-Grant, *J. Physiol.* (London), 131, 1956, p. 52.

(*Laboratoire de Physiologie du Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.*)

HISTOCHIMIE. — *Existence, dans la* pars distalis *de l'organe X des Crustacés décapodes, d'une glande élaborant des mucopolysaccharides acides.* Note (*) de MM. **Pierre Drach** et **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

La *pars distalis* de l'organe X contient chez les Crustacés décapodes une formation glandulaire dont la structure est variable selon les espèces mais dont le produit de sécrétion est toujours riche en mucopolysaccharides acides.

Depuis sa découverte par Hanström ([1]), l'organe X des Crustacés décapodes a fait l'objet de recherches consacrées surtout à sa *pars ganglionaris*, la *pars distalis* étant laissée de côté par la plupart des auteurs récents [bibliographie *in* ([2]), ([3]), ([4])]. D'après les données actuelles ([1]), ([5]), ([6]), la *pars distalis* serait constituée par des cellules sensorielles, des cellules arrondies contenant soit des inclusions nombreuses et petites, soit une seule inclusion sphérique et homogène, enfin par des formations en bulbe d'oignon, dont la nature est encore discutée. L'interprétation de ces structures comme terminaisons nerveuses renflées ([6]), ([7]) ne saurait être retenue : contrairement aux axones, les structures en bulbe d'oignon donnent fortement la réaction à l'acide periodique-Schiff (APS) ([8]).

Or, l'application de quelques méthodes histochimiques à l'étude des cycles endocrines des *Natantia* nous a montré, dans la *pars distalis* de l'organe X, des structures qui n'étaient pas encore signalées; il y avait donc lieu de les rechercher chez d'autres Crustacés décapodes.

Sur 22 espèces, appartenant aux principales tribus de Décapodes, *Uca pugilator* (Bosc) (*Ocypodidæ*) est la seule à en être dépourvue; rappelons, à ce sujet, que la *pars distalis* de l'organe X semble absente chez *Uca* ([9]), ([10]), ([11]). Chez toutes les autres espèces, nous avons pu identifier une formation glandulaire dont le produit de sécrétion est un mucopolysaccharide acide. En effet, il donne très faiblement la réaction à l'APS, se colore fortement par le bleu alcian, est pourvu de métachromasie; l'oxydation permanganique lui confère une forte affinité pour la fuchsine-paraldéhyde; ces caractères histochimiques expliquent ses affinités tinctoriales, notamment la cyanophilie après coloration par les trichromes usuels.

A cette uniformité histochimique s'oppose la grande diversité anatomique de la structure en question.

Chez certaines espèces (*Penæus duorarum* Burkenroad, *Nephrops norvegicus* (L.), *Palinurus vulgaris* Latreille, *Homarus vulgaris* Milne-Edwards) le mucopolysaccharide acide est élaboré au sein d'une glande dont la forme générale est celle d'un tube pelotonné. Une paroi épithéliale faite de cellules glandulaires assez plates délimite une volumineuse lumière centrale, où s'accumulent d'une part le mucopolysaccharide acide, d'autre part des

globules APS-positifs, qui diffèrent des « bulbes d'oignon » par leur structure homogène. Des aspects de superposition des « bulbes d'oignon » et du tube glandulaire sont dus à la contiguïté des deux types de structure.

Chez d'autres espèces [*Leander serratus* (Pennant), *Crangon crangon* (Linné), *Galathea squamifera* Leach, *Upogebia deltaura* Leach], la glande affecte la forme d'un bissac. La paroi épithéliale présente la même structure que précédemment et la lumière contient surtout le mucopolysaccharide mentionné, les globules APS-positifs étant plus rares.

Il existe des cas [*Cancer pagurus* L., *Portunus puber* (L.), *Macropodia rostrata* (L.)] où la forme en bissac est à peine ébauchée, la taille de la glande étant réduite et son contenu représenté à peu près exclusivement par le mucopolysaccharide acide.

Chez *Athanas nitescens* (Montagu), *Porcellana longicornis* (L.), *P. platycheles* (Pennant), *Eupagurus bernhardus* (L.), *Clibanarius misanthropus* (Risso), *Diogenes pugilator* (Roux) *Ebalia tuberosa* (Pennant), *Corystes cassivelaunus* (Pennant), *Cardisoma guanhumi* Latreille et *Maia squinado* (Herbst), la glande, dont la taille relative est très petite, est de forme ovoïde; sa lumière ne contient que le mucopolysaccharide acide.

En somme, le passage des formes primitives aux formes plus spécialisées se traduit par la diminution du volume relatif de la glande élaboratrice de mucopolysaccharides, la simplification de sa forme et la réduction au mucopolysaccharide acide des produits de sécrétion.

Nos constatations sont à rapprocher de descriptions antérieures ([12]), ([13]), ([14]), assimilant à l'organe X une formation vésiculeuse, présente dans le métamère protocéphalique chez les Mysidacés Lophogastrides, les Isopodes Valvifères et Flabellifères, à proximité du protocérébron.

Les résultats des méthodes histochimiques mentionnées ci-dessus permettent d'affirmer que le mucopolysaccharide acide élaboré dans la glande qui vient d'être décrite diffère chimiquement des structures en bulbe d'oignon, considérées jusqu'à ce jour comme l'élément essentiel de la *pars distalis* de l'organe X. Ainsi se trouve établi le caractère très complexe de cet organe, tant du point de vue des structures et des connexions nerveuses qu'au point de vue des produits élaborés.

En l'absence de données expérimentales, il est malaisé d'interpréter, dès maintenant, la signification des phénomènes d'élaboration décrits ci-dessus. Il n'en est pas moins vrai que la diversité des structures suivant la position systématique des espèces étudiées et la netteté des processus sécrétoires suggèrent l'intervention possible des divers produits élaborés dans des phénomènes physiologiques dont l'importance varie suivant les tribus envisagées.

Cette diversité structurale de la *pars distalis* de l'organe X, suivant la position systématique des Décapodes, contraste avec l'uniformité relative des autres glandes endocrines protocéphaliques.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) *Kungl. Fysiogr. Sällsk. Hdl. Lund. N. F.*, 58, n° 9, 1947, p. 1-45.

(2) M. GABE, *Année Biologique*, 30, 1954, p. 6-62.

(3) E. et B. SCHARRER, *Möllendorffs Hdbh. mikr. Anat.*, 6-5, 1954, p. 953-1066.

(4) D. B. CARLISLE et F. KNOWLES, *Endocrine control in Crustacea*, Cambridge University Press, 1959.

(5) D. B. CARLISLE et L. M. PASSANO, *Nature* (London), 171, 1953, p. 1070-1071.

(6) F. KNOWLES et D. B. CARLISLE, *Biol. Rev.*, 31, 1956, p. 396-473.

(7) D. B. CARLISLE, *Pubbl. Stat. zool. Napoli*, 24, 1953, p. 435-447.

(8) M. GABE, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 90.

(9) B. HANSTRÖM, *Kungl. Svenska Watenskapsakad. Hdl.*, (3), 18, 1937, p. 1-99.

(10) J. H. WELSH, *J. exp. Zool.*, 86, 1941, p. 35-49.

(11) L. M. PASSANO, *Physiol. comp. Oecol.*, 3, 1953, p. 155-189.

(12) B. HANSTRÖM, *Physiogr. Sällsk. Hdl. Lund. N. F.*, 52, 1941, p. 1-19.

(13) R. AMAR, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 407.

(14) M. GABE, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 973.

(*Institut Océanographique*
et Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés.)

BIOCHIMIE. — *Synthèse par* E. coli *d'une phosphatase modifiée en présence d'un analogue pyrimidique.* Note (*) de MM. **Shiro Naono** et **François Gros**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

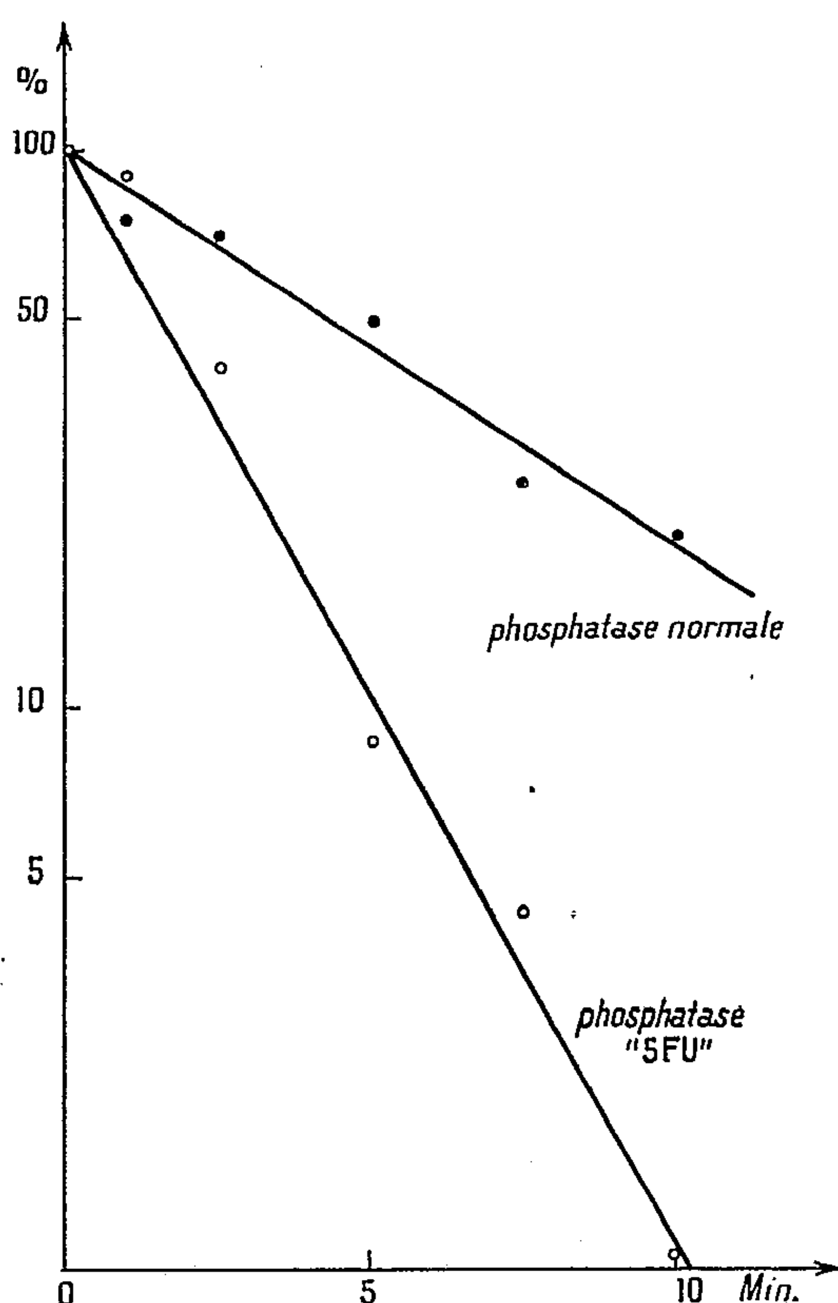
La phosphatase alcaline synthétisée par des cultures d'*Escherichia coli* effectuées en présence de 5-fluoro-uracile ne diffère pas de la phosphatase alcaline normale par son affinité pour le substrat, mais présente une thermo-sensibilité beaucoup plus grande.

Nous avons montré précédemment ([1]) que l'addition d'un analogue de l'uracile dans une culture bactérienne peut entraîner des changements électifs dans la composition globale des protéines néoformées. Ainsi l'ensemble des protéines synthétisées par *E. coli* ou *B. megatherium* en présence de 5-fluoro-uracile (5-FU) présentent une teneur abaissée en proline et en tyrosine et une teneur accrue en arginine. Nous avons signalé, d'autre part, que les bactéries traitées élaborent les mêmes familles de protéines que les bactéries normales, comme l'indique la composition des diagrammes d'élution après chromatographie des protéines totales formées en présence ou en absence d'analogue ([1]). Le changement de composition en aminoacides semblait donc concerner la majorité des protéines. On pouvait ainsi prévoir que les protéines, ainsi modifiées chimiquement, devaient l'être également dans leurs propriétés physicochimiques ou biologiques.

Nous avons donc comparé certaines protéines spécifiques isolées soit de bactéries traitées par l'analogue, soit de bactéries normales. Les résultats décrits aujourd'hui ont trait à la phosphatase alcaline. Une publication ultérieure concernera nos observations sur la β-galactosidase.

On sait que la phosphatase alcaline chez *E. coli* est normalement réprimée par la présence des ions phosphate ([2]). Pour induire cette enzyme on procédait donc de la manière suivante : les bactéries, *E. coli* souche ML 308, étaient prélevées en phase exponentielle après au moins trois doublements en milieu minéral ordinaire glucosé, type 56 sans chlorure de calcium ([3]). Après centrifugation à froid et lavage dans un milieu minéral dépourvu de phosphate (milieu 70), les cellules étaient remises en suspension dans du milieu 70 renfermant du glucose et des ions phosphate en quantité limitante (2.10^{-5} M). La densité bactérienne à ce stade correspondait à environ 150 μg (poids sec par millilitre). Après 15 mn d'incubation à 37° C et en absence d'analogue, les bactéries carencées en phosphates commencent généralement à synthétiser de la phosphatase alcaline. En présence de 5-FU (25 μg/ml) la croissance étant ralentie, la synthèse de phosphatase débutait seulement vers la 30e minute, avec un taux différentiel d'accroissement identique à celui observé dans le témoin. Une fois la croissance arrêtée par carence en phosphates, les bactéries traitées ou

non par l'analogue étaient recueillies par centrifugation, lavées en tampon Tri-(hydroxyméthyl) aminométhane M/100 renfermant de l'acétate de magnésium 10^{-2} M, pH 7,7 puis broyées au mortier en présence d'alumine type A 301, dans le même tampon. Après élimination des résidus bactériens et de l'alumine, les extraits obtenus, renfermant environ 15 mg de protéines par millilitre, étaient soumis à un fractionnement préliminaire au sulfate



Inactivation thermique de la phosphatase alcaline provenant de bactéries normales ou traitées par le 5-fluoro-uracile.

d'ammonium. Le précipité formé entre 60 et 70 % de saturation renfermant la majorité de la phosphatase extraite était recueilli et dissous en tampon Tri-(hydroxyméthyl) aminométhane-acétate de magnésium. Les solutions de phosphatase brute étaient alors chromatographiées sur colonne de cellulose type DEAE, l'élution étant opérée par fraction de 1,5 ml à l'aide d'un collecteur automatique au sein d'un mélange à proportions graduellement croissantes de tampon Tri-(hydroxyméthyl) aminométhane-acétate M/100, pH 7,7 et d'une solution de NaCl molaire : le contenu des tubes renfermant la phosphatase (pic d'élution vers le 30e tube) était alors réuni et l'on pratiquait une seconde chromatographie suivie d'élution à pH 7,2. Les diagrammes d'élution de la phosphatase s'avérant très homogènes et ne paraissant pas révéler la présence d'autres protéines en quantités décelables, les éluats finalement obtenus étaient réunis et dialysés pen-

dant 10 h contre du tampon Tri-(hydroxyméthyl) aminométhane-acétate pH 7,7 et dépourvu d'ions Mg^{++}.

La phosphatase provenant de bactéries normales (PA) et la phosphatase extraite des bactéries traitées par l'analogue (PAFU) ont les mêmes activités spécifiques, mesurées par la méthode au paranitrophénylephosphate ([2]). Les valeurs trouvées exprimées en micromoles de substrat hydrolysé par milligramme d'enzyme et par minute à pH 9,0 et à 28° C en présence de magnésium sont respectivement 8,35 pour PA et 8,19 pour PAFU. Les K_s des deux enzymes sont très voisins : PA : $3,6.10^{-4}$; PAFU : $4,4.10^{-4}$, ainsi que les valeurs des K_i pour les ions phosphates $8,8.10^{-6}$ M pour PA et $7,1.10^{-6}$ M pour PAFU.

On serait donc tenté de considérer ces deux enzymes comme remarquablement identiques si l'on ne comparait leurs comportements en cours d'inactivation thermique. Ceux-ci apparaissent tout à fait dissemblables. A 90° C en effet, et à pH 7,7, les deux phosphatases sont inactivables selon une cinétique parfaitement exponentielle, mais la phosphatase type PAFU s'inactive environ 2,5-3,0 fois plus vite que la phosphatase normale. Ce comportement s'est avéré reproductible dans trois expériences effectuées avec trois séries de préparations indépendantes.

Ces résultats indiquent que la phosphatase alcaline formée par les bactéries en présence de 5-FU est une phosphatase de structure différente de la phosphatase normale. On est tenté d'expliquer les propriétés atypiques de la phosphatase PAFU par la carence partielle en proline et en tyrosine, puisque dans les protéines synthétisées en présence de l'analogue, ces aminoacides figurent en quantités moindres que dans les protéines normales. Des expériences préliminaires indiquent d'ailleurs que lorsque les deux phosphatases sont extraites et purifiées à partir de bactéries cultivées en présence de proline ^{14}C, la phosphatase type PAFU présente une radioactivité spécifique inférieure d'environ 25 % à celle de la phosphatase normale.

Quel que soit le mécanisme impliqué, ces résultats apportent la preuve que le remplacement partiel d'une base de l'acide ribonucléique par un analogue entraîne des changements électifs dans les propriétés et vraisemblablement dans la composition de certaines protéines spécifiques ([4]).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) S. Naono et F. Gros, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3527.

(2) A. Torriani, Communication personnelle, 1958.

(3) J. Monod, G. Cohen-Bazire et M. Cohn, *Biochim. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 585.

(4) Ce travail a, entre autres, bénéficié du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund », de la « National Science Foundation » et du Commissariat à l'Énergie atomique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification du sulfate de corticostérone dans l'urine humaine après administration de corticostérone.* Note (*) de M. **Jorge R. Pasqualini**, présentée par M. Robert Courrier.

Après administration de 300 mg de corticostérone à un sujet normal, nous avons constaté que la majeure partie du corticostéroïde non transformé était excrétée sous forme de 21-sulfate de corticostérone. Ce dernier a été chromatographié dans quatre systèmes différents en parallèle avec le 21-sulfate de corticostérone synthétique.

Dans un travail précédent réalisé sur des urines provenant de sujets ayant reçu de la corticotrophine, nous avons démontré que la quasi-totalité de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone était localisée dans la fraction ester-sulfate ([1]).

Afin d'apporter une preuve supplémentaire de l'existence de ce conjugué, des 21-ester-sulfates de corticostéroïdes ont été synthétisés et une étude de leur séparation chromatographique a été faite ([2]).

Dans ce travail nous avons administré 300 mg de corticostérone pendant 36 h et les urines de 72 h ont été recueillies.

La fraction ester-sulfate a été séparée par deux chromatographies successives sur alumine; elle a été purifiée par un mélange acétone/dichlorométhane (3-1). Après purification les quatre systèmes de chromatographie suivants ont été utilisés :

1° Alcool isoamylique-hexane (400-100)/ammoniaque-eau (280-220) ([3]);

2° Toluène - acétate butyle - butanol (30 - 60 - 10)/ammoniaque 4, N - méthanol (50-50) ([2]);

3° Acétate butyle - toluène - butanol (50-40-10)/acide acétique 10 %-méthanol (50-50) ([2]);

4° Acétate butyle-*n*-butanol (80-20)/acide formique 10 % (100) ([4]).

Résultats. — Dans les quatre systèmes de chromatographie étudiés, on trouve une tache d'ester-sulfate qui présente la même migration que le sulfate de corticostérone de synthèse qui est chromatographié parallèlement.

La tache des ester-sulfates est repérée par la réaction au bleu de méthylène ([5]). Après hydrolyse sur papier par la méthode au dioxane-H Cl ([6]), on met en évidence, d'une part, l'ion sulfate par la réaction au rhodyzonate (7-6), d'autre part, la réaction au bleu de tétrazolium qui devient positive après hydrolyse de l'ester-sulfate, comme nous l'avons montré dans un travail antérieur ([2]).

Le sulfate de corticostérone présumé a été rechromatographié dans les systèmes I et III après repérage et élution de la tache, l'ester-sulfate élué est hydrolysé par la sulfatase purifiée du suc d'*Helix Pomatia.*

Le corticostéroïde obtenu a été chromatographié dans trois systèmes différents : benzène/formamide; chloroforme/formamide et toluène/propane-

diol; on a constaté que ce corticostéroïde avait le même R_f que la corticostérone.

Après acétylation l'acétate du corticostéroïde présente la même migration que l'acétate de corticostérone dans le système cyclohexane-benzène (1-1)/propanediol.

Propriétés physicochimiques du stéroïde libéré :

— Réaction au bleu de tétrazolium : positive;

— Absorption à 254 mμ : positive;

— Fluorescence à la soude en lumière de Wood (caractéristique du groupe Δ_4 3-C=O) : positive.

L'ensemble de ces faits apporte la preuve qu'il s'agit du sulfate de corticostérone.

Conclusions. — Il est classique de considérer que les corticostéroïdes non métabolisés sont principalement, sinon exclusivement, sous la forme libre dans les urines humaines.

Dans ce travail nous avons confirmé que la corticostérone était sulfoconjuguée, en opérant sur des urines provenant d'un sujet normal ayant reçu de la corticostérone par voie orale.

Nous avons apporté une preuve supplémentaire en comparant la migration de l'ester-sulfate obtenu avec celle du sulfate de corticostérone synthétique, dans des systèmes chromatographiques appropriés.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) J. R. PASQUALINI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2945.
(2) J. R. PASQUALINI, R. ZELNIK et M. F. JAYLE, *Experientia* (sous presse).
(3) G. CAVINA et L. TENTORI, *Clin. Chim. Acta*, 3, 1958, p. 160; modification O. CREPY, Communication personnelle.
(4) J. J. SCHNEIDER et M. J. LEWBART, *Nature*, 176, 1955, p. 1175.
(5) O. CREPY et O. JUDAS, *Rev. Franç. Et. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 285.
(6) J. J. SCHNEIDER et M. J. LEWBART, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 787.
(7) D. P. BURMA, *Analyt. Chim. Acta*, 9, 1953, p. 513.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude du rôle de l'oxydation d'un acide dicarboxylique dans la régulation de l'oxydation des acides gras.* Note (*) de Mme **Louise Harel** et Mlle **Elba Mendoza**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans certaines conditions, définies par les auteurs, les mitochondries n'oxydent les acides gras qu'en présence d'un acide dicarboxylique. Le mécanisme de cet « amorçage » est étudié, l'oxydation du malate s'accompagne d'une phosphorylation indispensable au déclenchement de l'oxydation des acides gras. Il s'agirait de la phosphorylation d'une des enzymes du système de la β-oxydation.

Leloir et Munoz ont dès 1943 remarqué que l'addition d'une faible quantité d'un acide dicarboxylique, intermédiaire du cycle de Krebs (I.C.K.) augmentait nettement l'oxydation des acides gras (A.G.) par les coupes ou homogénats de foie.

Puis certains biochimistes tels que Green et coll. ([1]) ont considéré l'oxydation d'un I.C.K. comme absolument nécessaire au déclenchement de l'oxydation des A.G. tandis que pour Lardy cet amorçage n'est pas indispensable. Kennedy et Lehninger ([2]) concluent de leurs expériences que l'oxydation de l'I.C.K. intervient de façon indirecte, par l'intermédiaire du diphosphopyridine nucléotide réduit formé (DPNH).

Nous avons repris l'étude du phénomène de l'amorçage, défini les conditions dans lesquelles il est nécessaire ou pas et précisé son mode d'intervention dans l'oxydation des A.G.

1. *Examen de la nécessité du phénomène d'amorçage.* — Nous avons préparé des mitochondries, purifiées selon notre méthode ([3]) qui les livre rapidement, et mesuré immédiatement leur activité octanoxydasique dans les conditions de milieu optimales ([4]) en absence ou en présence de malate. Quelques résultats figurent sur le tableau suivant.

Volumes en microlitres d'oxygène consommé en 20 mn.

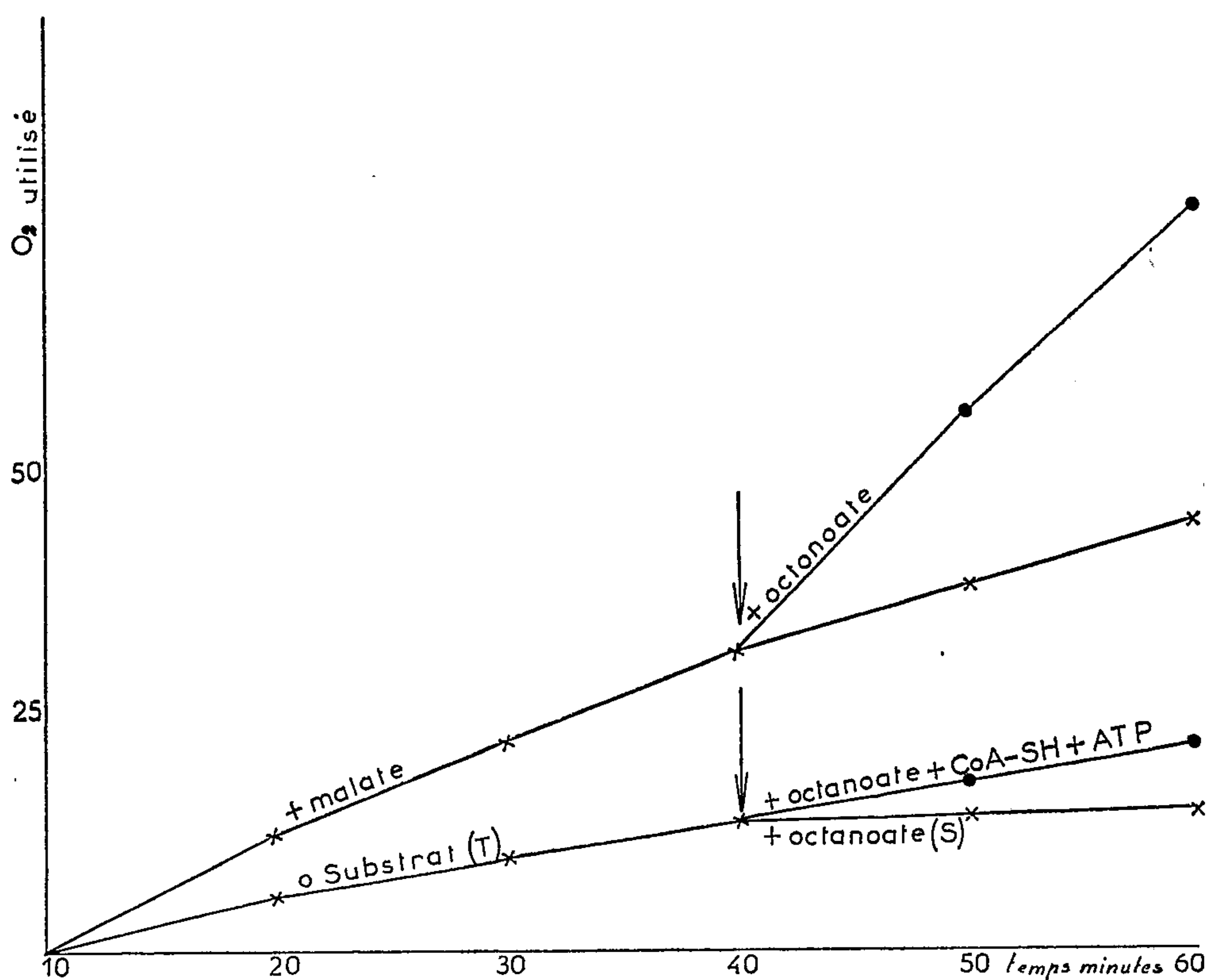
N° des préparations.	En absence de malate			En présence de malate			Variation de l'extra-oxygène en présence de malate	
	O oct. (T).	+ oct. (S).	extra-oxygène (S — T).	O oct. (T').	+ oct. (S').	extra-oxygène (S' — T').	(S'—T')-(S—T).	%.
I.......	0	34	34	21	63	42	+ 8	+ 23
II......	3	93	90	41	102	61	—29	— 30
III.....	1	99	98	36	109	73	—25	— 25
IV......	0	48	48	21	96	75	+27	+ 56
V......	3	71	68	29	84	55	—13	— 19
VI......	1	11	10	18	63	45	+35	+ 350
VII.....	5	6	1	12	54	42	+41	+4000

On constate que :

1° En absence de malate, bien que la respiration endogène T soit très faible ou nulle, six préparations des mitochondries sur sept oxydent l'octa-

noate; cinq ayant une forte activité mesurée par l'extra-oxygène S — T où S et T sont les consommations d'oxygène en présence et en absence d'octanoate.

2° L'adjonction de malate dans le milieu augmente S et T (S′ > S et T′ > T). Mais la différence (S′ — T′) qui en principe mesure l'oxydation de l'octanoate, est selon les cas supérieure ou inférieure à (S—T). En règle générale l'adjonction de malate augmente l'extra-oxygène lorsque l'activité de l'octanoxydase est faible et diminue cet extra-oxygène lorsque l'activité de l'octanoxydase est élevée.



Ces expériences évoquent une régulation de l'oxydation des A.G. par le malate plutôt qu'un effet d'amorçage.

2. *Conditions dans lesquelles l'amorçage est absolument nécessaire.* — Nous avons examiné l'effet de l'oxydation du malate sur des mitochondries inactivées partiellement par un court séjour à 37°.

La solution d'octanoate placée dans la panse latérale de la fiole de Warburg était déversée dans l'espace principal seulement après 20 mn d'incubation des mitochondries, soit en présence, soit en absence de malate.

Résultats. — 1° L'incubation des mitochondries 20 mn à 37° en absence de malate et octanoate produit une chute de 37 à 90 % de l'activité octanoxydasique (S—T) mesurée ultérieurement.

2° Si l'incubation a lieu en présence de malate, elle engendre au contraire une augmentation à 30 à 200 % de l'oxydation de l'octanoate.

3° Les résultats sont encore plus nets lorsque l'incubation est de 40 mn (*voir* graphique); en l'absence de malate, les mitochondries perdent alors totalement leur activité octanoxydasique. Au contraire, si l'incubation a lieu en présence de malate, l'activité octanoxydasique est, soit conservée, soit augmentée. On peut dire que l'oxydation du malate a, dans ces conditions, un réel effet d' « amorçage ».

3. *Examen du mécanisme d'action des I. C. K.* — Pour Green, les I. C. K. permettraient la régénération sous forme active des coenzymes de l'oxydation des A. G. coenzyme A réduit (CoA—SH) et triphosphate d'adénosine (ATP). Or nos expériences montrent que l'addition de ces deux substances à des mitochondries inactivées, n'augmente que faiblement l'oxydation de l'octanoate (*voir* graphique). L'hypothèse de Green ne permet pas non plus de comprendre les résultats de Kennedy et Lehninger dans lesquelles le DPNH remplace le malate dans l'amorçage de l'oxydation des A.G. Les expériences de ces auteurs les ont conduits à admettre l'intervention d'une phosphorylation oxydative. Nous avons étudié l' « amorçage » en présence du 2.4-dinitrophénol (DNP) connu pour son action découplante des phosphorylations liées aux oxydations. Les résultats sont nets, le DNP à la concentration 3.10^{-5} M, diminue de 50 % l'oxydation du malate mais supprime totalement celle de l'octanoate en présence de malate.

Ces résultats rapprochés de ceux que nous avons obtenus sur l'augmentation de la β-oxydation des A.G. en présence d'adrénaline ([4]) nous ont conduits à formuler une hypothèse précise sur le rôle de cette phosphorylation induite par l'oxydation d'un I. C. K. : une des protéines enzymes de la β-oxydation existerait dans la cellule sous deux formes, active ou inactive. La forme active étant phosphorylée, on aurait par phosphorolyse l'inactivation alors que l'oxydation phosphorylante d'un substrat permettrait le retour à la forme active, d'où le déclenchement de l'oxydation des A. G.

Cette hypothèse a pu être vérifiée expérimentalement ainsi que nous l'exposerons ultérieurement.

(*) Séance du 30 mai 1960.

([1]) D. E. Green, *Clin. Chem.*, 1, n° 1, 1955, p. 53.
([2]) E. P. Kennedy et A. L. Lehninger, *J. biol. Chem.*, 190, 1951, p. 361.
([3]) L. Harel, A. Jacob et Y. Moulé, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 39, n°s 7-8, 1957, p. 819-832.
([4]) L. Harel, *Arch. Sc. Physiol.*, 13, n° 2, 1959.

(*Centre de Recherches
sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S.,
16 bis, avenue P.-V.-Couturier, Villejuif.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une technique de microdosage de l'alcool dans les milieux aqueux.* Note (*) de MM. + **Lucien Bessot** et **Maurice Scemama**, présentée par M. René Fabre.

Dans la technique classique de Nicloux on remplace la distillation préalable par une diffusion en vase clos, et le titrage volumétrique final par une mesure spectrophotométrique dans l'ultraviolet (350 mμ).

Bien que la méthode de dosage de l'alcool par la technique de Nicloux (1) soit maintenant vieille de près de trente ans, elle conserve encore tout son intérêt. Son auteur, en effet, avait eu le mérite de préciser avec beaucoup de soin des conditions expérimentales qui régularisent l'oxydation de l'éthanol par le bichromate en milieu sulfurique, de manière à conduire quantitativement à l'acide acétique, sans production ni d'aldéhyde acétique (par oxydation incomplète), ni de $CO_2 + H_2O$ (par oxydation trop poussée).

Nicloux a obtenu ce résultat en fixant la température de la réaction à 85° et en ajustant la composition du mélange sulfochromique.

Mais cette opération d'oxydation doit être précédée d'une séparation par distillation de l'alcool à doser qui est entraîné par la vapeur quantitativement, et, d'autre part, suivie par un titrage volumétrique du bichromate en excès.

La méthode proposée ici est caractérisée par deux modifications portant sur ces opérations du début et de la fin :

La distillation préalable est remplacée par une diffusion en vase clos, que nous effectuons à 85° à l'étuve, dans une cellule de verre de type classique. Le fait que nous opérons à 85° nous permet de coupler cette opération de diffusion avec la réaction elle-même; cela nous oblige simplement à augmenter la durée de contact de l'alcool avec le réactif, pour que l'opération ait une durée suffisante pour permettre une diffusion totale. Mais nous avons constaté que cet allongement du temps de réaction ne modifie pas la quantité de bichromate consommé, c'est-à-dire que nous restons bien dans les conditions du dosage de Nicloux.

La dernière phase de titrage du bichromate en excès est toujours délicate dans la méthode de Nicloux originelle, ou dans les méthodes dérivées; la concentration de bichromate à doser est, en effet, petite, et l'appréciation du virage difficile si l'on opère directement. C'est pourquoi on procède, en général, à une addition d'un excès connu de sulfate ferreux ammoniacal titré, dont l'excès est lui-même dosé en retour, soit par du permanganate titré, soit par addition d'iodure de potassium, et titrage à l'hyposulfite de l'iode libéré.

Nous proposons de modifier cette opération finale en remplaçant la détermination volumétrique par une mesure physique directe de la concentration en bichromate non réduit. Le bichromate en solution possède,

en effet, un spectre d'absorption dans l'ultraviolet avec maximum à 350 mμ, tandis que le sulfate de chrome provenant de la réduction ne possède, aux dilutions employées, qu'une absorption négligeable à cette longueur d'onde. Une mesure spectrophotométrique permet donc d'effectuer le dosage avec une grande précision et une grande rapidité.

Dans ces conditions, notre mode opératoire est le suivant :

Réactif : Solution décinormale de bichromate de potassium (vérifiée par titrage) :

Bichromate de potassium pur cristallisé............		4,904 g
Acide sulfurique pur ($d = 1,84$)..................		550 ml
Eau distillée............................	q. s. p.	1 000 ml

5 ml de mélange sulfochromique sont exactement mesurés à la pipette de précision, et versés dans une cuve de verre « pyrex » de 50 mm de diamètre, munie d'un couvercle à rodage plat étanche. Dans une cupule de verre à trépied, placée à l'intérieur de la cuve, on introduit l'échantillon qui est dissous dans 1 ml d'eau distillée additionnée de 1 ml d'acide sulfurique normal. La cuve est aussitôt fermée par la plaque rodée après que le rodage a été enduit d'une graisse de silicones (qualité pour vide C. G. R.). On assujettit l'ensemble cuve-plaque à l'aide d'un châssis métallique, et l'on porte à l'étuve à 85° 3 h exactement.

Après refroidissement, on siphonne le mélange sulfochromique dans une fiole jaugée de 250 ml. On rince, et l'on complète le volume jusqu'au trait de jauge. Après homogénéification, on mesure l'absorption à 350 mμ au spectrophotomètre.

Un dosage à blanc est conduit parallèlement. La différence des densités optiques permet, grâce à un étalonnage préalable, de calculer le bichromate consommé et la teneur en alcool de l'échantillon. 1 ml de solution décinormale de bichromate est équivalent à 1,15 mg d'éthanol.

Le dosage peut être pratiqué sur des échantillons contenant du méthanol, au lieu d'éthanol. Dans ce cas, 1 ml de la solution de bichromate correspond à 0,534 mg de méthanol.

La technique ci-dessus décrite est valable pour une prise d'essai contenant 1 à 3 mg d'alcool. Mais il est facile d'augmenter la sensibilité de la méthode en diminuant la quantité de bichromate et la dilution finale. A titre d'exemple, on peut indiquer les résultats numériques suivants, qui ont été obtenus sur des dilutions d'éthanol de titres connus :

Essais n°	Théorie (mg).	Trouvé (mg).	Écart relatif (%).
1..............	2,10	2,16	+3
2..............	2,56	2,58	+1
3..............	2,79	2,81	+0,9
4..............	2,34	2,39	+2,1
5..............	1,65	1,61	−2,5
6..............	2,59	2,55	−1,6
7..............	3,20	3,29	+3

Les auteurs qui ont proposé avant nous des modifications ou améliorations à la technique primitive de Nicloux, et qui ont songé à substituer une mesure spectrophotométrique au dosage volumétrique final, ont toujours dosé l'ion chromique qui, en solution aqueuse sulfurique, présente un maximum d'absorption situé dans le visible à 580 mμ ([2]). C'est, en particulier, cette manière de faire qui a été adoptée dans la technique préconisée par le fabricant de l'appareil automatique « Technicon » ([3]), qui effectue également la mesure spectrophotométrique finale à 580 mμ, et qui se réfère pour cela aux indications de Snell dans le cas du dosage des lipides par le bichromate de potassium en milieu sulfurique à 100° ([4]). L'inconvénient de cette méthode est que l'absorption du bichromate de potassium en excès n'est pas absolument nulle à 580 mμ et qu'il peut, à notre avis, en résulter une erreur. La courbe d'absorption du bichromate, toujours en solution sulfurique, correspond à un maximum d'absorption dans l'ultraviolet à 350 mμ, longueur d'onde pour laquelle la densité optique de la solution de l'ion chronique est pratiquement nulle. La sensibilité de la mesure photométrique est bien plus grande que dans le cas où l'on mesure la concentration de l'ion chromique.

Remarquons enfin qu'il est essentiel de maintenir la température de la réaction à 85° comme le demandait Nicloux, tandis que dans la méthode « Technicon » on opère à 100°, pour raccourcir la durée de chauffage.

(*) Séance du 30 mai 1960.

([1]) M. NICLOUX, *C. R. Soc. Biol.*, 2, 1931, p. 71.

([2]) SNELL et SNELL, *Colorimetric method of analysis*, 3e éd., II, New-York, Van Nostrand, 1949, p. 277.

([3]) *Technicon autoanalyser methodology*, Technicon Controls Inc., Charmcey, New-York (Fiche « éthanol »).

([4]) SNELL et SNELL, *Colorimetric method of analysis*, 3e éd., III, New-York, Van Nostrand, 1953, p. 325.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Formes sphériques bactériennes induites par les acides aminés.* Note (*) de MM. **Jean Guillaume, Jean-Claude Derieux** et **Francis Wattel**, présentée par M. Jacques Tréfouel.

Le glycocolle et les acides aminés de la série D, exceptés la D-proline et l'acide D-aspartique, induisent la formation de sphéroplastes à partir d'*E. coli* et de la plupart des Entérobactériacées. L'analogie des phénomènes observés suggère que la transformation est le fait de la configuration D aminoacide, dont le glycocolle se comporte comme le premier terme.

Au cours d'un travail antérieur ([1]), nous avons étudié les propriétés des sphéroplastes d'*Escherichia coli* induits par le glycocolle. Les processus de l'induction, la nécessité d'opérer sur des germes en phase active de croissance et la faible quantité de glycocolle incorporée lors de la transformation font penser à une action de l'acide aminé sur le métabolisme de la paroi. Ceci nous a amenés à essayer les diverses substances apparentées au glycocolle; parmi celles-ci, tous les dérivés qui peuvent provenir métaboliquement du glycocolle et que nous avons éprouvés se sont avérés inactifs; par contre en étudiant les trois séries : acides L-α-aminés, D-α-aminés et ω-aminés, nous avons constaté que les acides α-aminés de la série D, utilisés à des concentrations molaires voisines de celle du glycocolle, induisent la formation de sphéroplastes; ces faits entrevus par Welsch ([2]), sont en accord avec les résultats obtenus par Lark ([3]) avec *Alcaligenes fæcalis*.

1. Action des acides aminés de la série D sur *E. coli*. — *a. Concentrations en acides aminés.* — Tous les acides aminés de la série D à la concentration 0,4 M, exceptés la D-proline et l'acide D-aspartique, donnent lieu à la formation de sphéroplastes à partir des souches d'*E. coli* 71.062 et 36 Burnet ([4]). Dans le tableau I, sont précisées les concentrations en acides aminés permettant d'obtenir environ 90 % de sphères en 4 h, en milieu B.P.G. ([1]).

b. Modalités de l'induction. — Les expériences décrites précédemment pour le glycocolle ont été répétées avec les divers acides aminés de la série D et démontrent que ceux-ci, comme le glycocolle, ne sont actifs que sur des germes en phase de croissance. L'aspect des cellules au cours de l'induction peut varier selon l'acide aminé mis en jeu (tableau I); l'addition de l'acide aminé de la série L ne modifie pas l'action de son énantiomorphe.

2. Cultures des sphéroplastes d'*E. coli*. — Celles-ci sont réalisées au sein du milieu B.P.G., gélosé à 1 % et réparti en tubes sur une hauteur de 10 cm. Le temps de latence est long et le nombre de colonies faible par rapport au nombre de cellules ensemencées.

En présence de glycocolle, de D-alanine, de D-valine, de D-méthionine

et de D-lysine, les sphéroplastes cultivent seulement dans la zone anaérobie stricte, puis, après un certain nombre de repiquages, deviennent aérobies facultatifs, tandis que leur taille diminue et que leur cytoplasme devient plus dense (tableau I). Avec des concentrations d'acide aminé plus faibles,

TABLEAU I.

	Concentration molaire optimale en acides aminés.	Aspect au cours de l'induction.		Culture.	
		Mobilité.	Excroissance.	1er repiquage.	4e repiquage.
D-glutamique	0,6	0	C (*)	f(*)	-
Glycocolle.............	0,4	0	C	s(*)	f
D-alanine........... ..	0,3	0	C	s	f
D-sérine	0,25	+	V (*)	-	-
D-lysine................	0,20	+	V	s	f
D-isoleucine...........	0,20	+	T(*)	-	-
D-histidine............	0,15	+	T	f	f
D-méthionine..........	0,15	+	T	s	f
D-phénylalamine.......	0,15	+	T	-	-
D-thréonine...........	0,15	+	V	s	f
D-valine	0,13	+	T	s	f

(*) C*, excroissance toujours centrale ou subterminale; T*, excroissance parfois terminale; V*, aspect variable; f*, culture anaérobie facultative; s*, culture anaérobie stricte.

ou si l'on prolonge l'incubation a 37° C, on peut observer d'emblée une culture en aérobiose et les sphéroplastes tendent à réverser spontanément; c'est ce qui semble avoir lieu avec l'acide D-glutamique pour lequel nous

TABLEAU II.

	Glycocolle 0,4 M.		D-histidine 0,2 M.	
Temps d'incubation 37°C.............	2 h.	24 h.	2 h.	24 h.
E. Coli	50	100	50	100
E. freundii	100	100	100	L
K. aerogenes	100	L(*)	100	L
P. coliforme...................	100	L	100	L
S. typhy.......	50	L	100	L
S. paratyphi B................	100	100	100	100
S. typhimurium................	0	50	0	80
S. bareilly.....................	0	80	100	100
Arizona	0	100	0	90
Bethesda......................	100	L	100	L
Providencia...................	0	50	100	100
Alcalescens....................	0	30	0	80
Sh. flexneri..................	100	L	100	L
Sh. sonnei....................	50	L	100	L
Sh. paradyssenteriae...........	0	L	10	L
P. hauseri	0	0	0	100
P. morgani	0	0	0	100
P. rettgeri....................	0	0	0	100

Les nombres expriment le pourcentage de sphères et de bactéries en voie de transformation.
(*) L, lyse totale; aucune cellule n'est visible.

n'avons pu employer de concentrations supérieures à 0,6 M. Par contre, en présence de D-histidine, les sphères cultivent sur toute la hauteur du tube; après de nombreux repiquages au sein de la gélose en présence de cet acide aminé, il est possible d'obtenir des cultures en surface ou en milieu liquide.

3. INDUCTION DE SPHÉROPLASTES A PARTIR DE DIVERSES ENTÉROBACTÉRIACÉES. — Dans le tableau II, nous comparons le pourcentage de sphères formées en présence de glycocolle et de D-histidine en des temps différents (nous avons fait figurer seulement ces deux acides aminés qui présentent les différences les plus grandes dans leurs propriétés d'induction).

DISCUSSION. — La transformation d'*E. coli* en sphéroplastes peut être provoquée par des substances chimiques ajoutées au milieu de culture et présentant entre elles une analogie structurale étroite : glycocolle et acides aminés non naturels, à l'exception, non expliquée, de la D-proline et de l'acide D-aspartique. En effet, les processus de l'induction semblent plutôt dépendre des concentrations en acides aminés que de l'action spécifique de tel acide aminé (tableau I); les modalités de culture sont liées à la vitesse d'adaptation à l'acide aminé mis en jeu : au cours de cette adaptation, le sphéroplaste devient capable de cultiver en aérobiose; enfin les amino-acides se comportent de manière semblable vis-à-vis des diverses espèces bactériennes étudiées.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, Lille, 10, 1958-1959, p. 159.

(2) *Schweiz. Zschr. Allg. Path. Bakt.*, 21, 1958, p. 741.

(3) *Canad. J. Microb.*, 4, 1959, p. 369.

(4) Les souches bactériennes nous ont été fournies par M. Buttiaux, Chef de Service à l'Institut Pasteur de Lille.

(*Institut Pasteur de Lille.*)

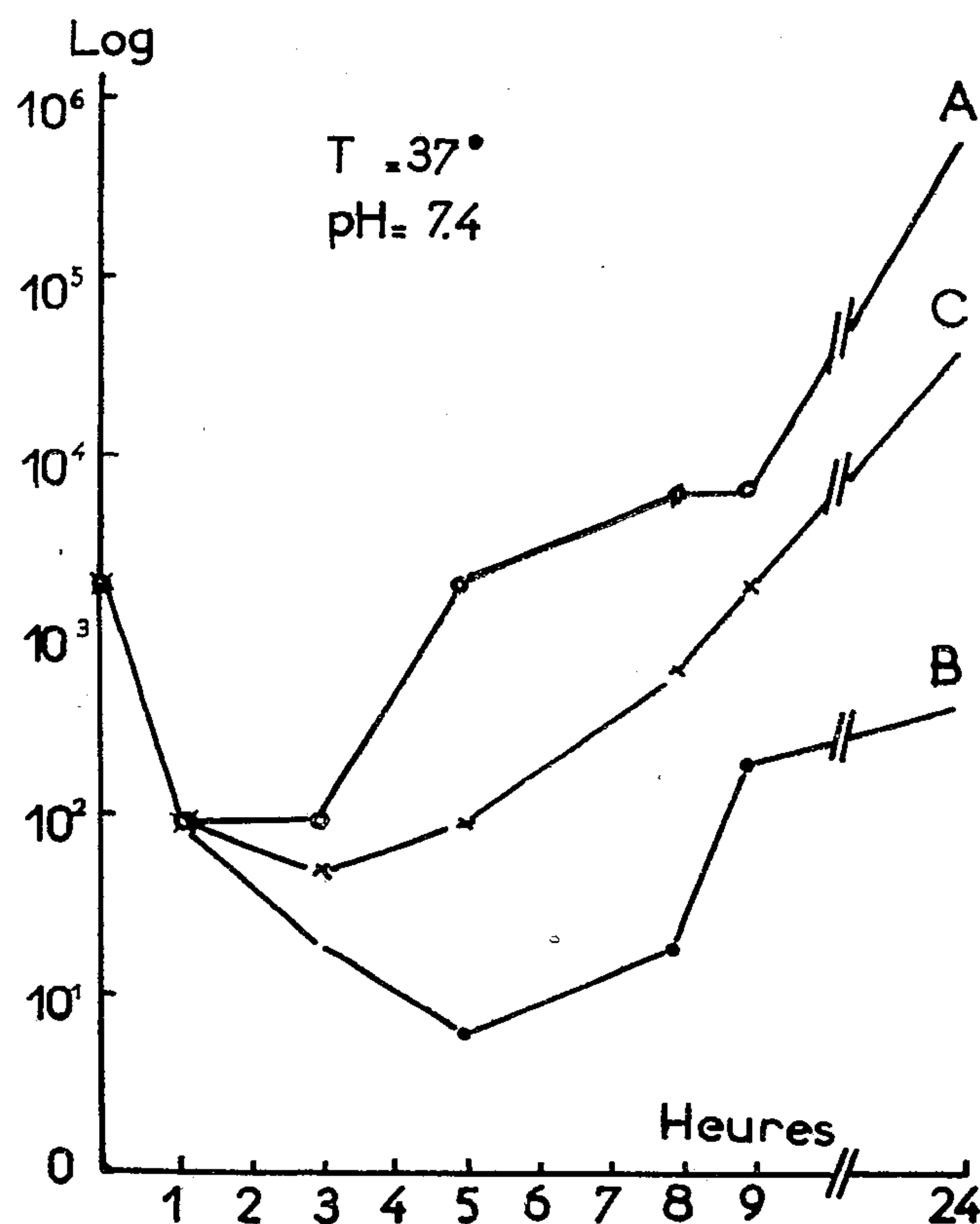
VIROLOGIE. — *Un facteur inhibiteur de la multiplication intracellulaire des virus rappelant l'interféron, provenant de cellules cancéreuses. Le phénomène d'autoinhibition virale.* Note (*) de M. **Charles Chany**, transmise par M. Jacques Tréfouel.

Un inhibiteur de la multiplication virale, rappelant l'interféron, a été isolé des cellules cancéreuses KB. Le rôle de cet inhibiteur, dans l'infection chronique des cellules KB par le *Myxovirus parainfluenzæ III* et au cours du phénomène de l'autoinhibition, a été discuté.

Dans une publication précédente ([1]), l'inhibition de la multiplication du poliovirus type II dans les cellules KB préalablement infectées par le *Myxovirus parainfluenzæ III* et dans les cellules KB chroniquement infectées par le même virus a été rapportée. Comme la quantité de cellules restées morphologiquement intactes a été théoriquement suffisante pour assurer le premier cycle de multiplication du poliovirus type II et comme par ailleurs l'inhibition a paru être indépendante de facteurs connus pouvant influencer la multiplication virale [température, pH ([2]), lésion cellulaire], l'hypothèse de la genèse dans les cellules infectées mais non détruites par le *parainfluenzæ III*, d'un inhibiteur de la multiplication virale paraissait être justifiée. Le problème a été discuté au mois de juillet 1959, avec le Docteur Enders et au mois de frévrier 1960, avec le Docteur Isaacs, et l'hypothèse de la parenté de cette substance avec l'interféron décrite par Isaacs et Lindenmann a été évoquée. En appliquant la technique de séparation suggérée par Isaacs et Burke ([3]), il a été possible de supprimer le virus et de garder l'inhibiteur. Cellules et surnageant infectés sont broyés et dialysés à pH 2 pendant 12 h et redialysés ensuite à pH 7,4, l'inhibiteur est ensuite concentré et fixé sur cellules KB, rein de singe, amnios humain pendant 24 h. Les cellules sont alors infectées par le poliovirus type II et le premier cycle de la multiplication est établi, comme il est décrit précédemment ([1]). La figure 1 permet de montrer que l'inhibiteur agit pendant la période latente du poliovirus II comme il a été déjà observé dans une expérience rapportée précédemment ([1]). L'inhibiteur a été particulièrement actif sur les cellules amniotiques humaines, ce qui confirme des observations analogues de Ho et Enders ([4]). Cette substance ne sédimente pas avec le virus et n'est pas neutralisée par l'antisérum spécifique. Les caractéristiques actuellement établies : stabilité à pH 2, non dialysable, non toxique pour les cellules, sans action sur les mitoses, le rapprochent de l'interféron, bien que provenant de la cellule cancéreuse.

D'autres lignées cellulaires d'origine cancéreuse, les cellules HEP II, les cellules PO-HA (polyome hamster) isolées par P. Atanasiu ([5]), K. Habel et P. Atanasiu ([6]) ont également été essayées et se sont révélées très bons

producteurs d'inhibiteur. Toutefois, la quantité d'inhibiteur produit par les cellules varie d'une expérience à l'autre, car la plupart des conditions de leur production sont inconnues. Ces caractères biochimiques sont actuellement à l'étude. En ce qui concerne son rôle probable dans l'infection des cellules cancéreuses *in vitro* il convient de faire les observations suivantes :



Courbe de multiplication de poliovirus type II sur cellules amniotiques humaines, incubées pendant 24 h avec :

A. Préparation provenant de cellules KB normales;

B. Préparation provenant de cellules KB infectées pendant 48 h par le *Myxovirus parainfluenzæ III*;

C. Préparation provenant de cellules KB chroniquement infectées par le *Myxovirus parainfluenzæ III*.

1° Il semble jouer un rôle important dans le phénomène de l'autoinhibition de l'effet cytopathogène et de la multiplication virale (le point de départ des présentes investigations), qui apparaît lorsque 10^5 unités infectieuses de *Myxovirus parainfluenzæ III* sont utilisées pour 6.10^4 cellules KB. L'absence de particules non infectieuses démontrables laisse supposer que l'inhibiteur est induit par le virus infectieux lui-même et que son taux dépend de la quantité de ce virus présent dans l'inoculum. L'autoinhibition diminue en effet lorsqu'on dilue l'inoculum. La multiplication virale et l'effet cytopathogène deviennent maximaux lorsque l'inoculum contient 10^3 virus pour 6.10^4 cellules.

2° La quantité d'inhibiteur présente dans les cellules infectées depuis 48 h est nettement supérieure à la quantité présente dans les cellules infectées chroniquement, bien que la production de virus infectieux dans les deux systèmes soit comparable; ce fait semble être en accord avec les observations indépendantes de Henle dans un système différent ([7]). On peut donc supposer que l'inhibiteur joue un rôle plus important dans l'établissement de l'état infectieux chronique, que dans son entretien. Il semble probable qu'au cours des infections chroniques, des cellules résistantes à l'action cytopathogène du virus ont pu être sélectionnées.

3° Les cellules cancéreuses secrètent des inhibiteurs du type interféron sous l'effet de virus très divers. Ceci pourrait expliquer par exemple l'arrêt de l'extension des lésions syncytiales observé au cours des cultures du virus *parainfluenzæ III* ou au cours des cultures de rougeole sur cellule HEP 2 ([8]). L'action possible de ce facteur inhibiteur au cours de l'infection virale *in vivo* est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 30 mai 1960.

([1]) C. CHANY, P. DANIEL et P. LÉPINE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 229.
([2]) A. LWOFF et M. LWOFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 173-203.
([3]) A. ISAACS et D. C. BURKE, *Brit. med. Bull.*, 15, 1959, p. 185-188.
([4]) M. HO et J. F. ENDERS, *Virology*, 9, 1959, p. 446-477.
([5]) P. ATANASIU, Expériences non publiées.
([6]) K. HABEL et P. ATANASIU, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 102, 1959, p. 99-102.
([7]) HENLE, *J. exp. Med.*, 110, 1959, p. 528.
([8]) Ce travail a été réalisé, dans le cadre d'un programme de recherches sur l'infection cellulaire par les virus, grâce à une subvention de European Research Office, U. S. Department of Army Contrat n° DA-91-591-EUC-1069.

(*Service des Virus, Institut Pasteur.*)

VIROLOGIE. — *Sur l'utilisation de la ninhydrine comme adjuvant des réactions sérologiques en gel; application aux virus des plantes.* Note (*) de M. **Camille Izard**, transmise par M. Pierre Dangeard.

La double diffusion en gel permet en principe la séparation de certains composants antigéniques d'un virus donné et présente des avantages pour l'étude de ses diverses souches ([1]). Malheureusement et pour de nombreux cas, la diffusion ne se fait pas ou se fait mal. Ces échecs ont de nombreuses causes possibles dont la plupart découlent de la nature même du virus étudié : faible vitesse de diffusion, labilité des extraits, immunserums de titre trop bas. De plus, l'apparition des lignes de précipités exigeant souvent 24 h ou davantage, il est évident qu'on aurait intérêt à provoquer des réponses plus rapides, voire plus sensibles, sans nuire à la spécificité. Dans ce but, nous avons expérimenté avec la ninhydrine, cette substance étant susceptible d'augmenter la vitesse de floculation de l'immunserum de lapin, lorsque celui-ci est mis en présence de l'antigène : sérum-albumine de cheval ou anatoxine diphtérique par exemple ([2]).

La méthode de base adoptée est celle de D. H. M. Van Slogteren ([3]) avec quelques modifications qui la rendent plus aisée : 2 ml de gel à 1 % d'agar dans un tampon véronal-acétate pH 7 à 0,1 ‰ d'acide mercurothiolique (Merseptyl) et 0,7 % Na Cl, sont coulés sur une lame mince flambée. Les cuvettes destinées à recevoir les extraits ont 2 mm de diamètre et sont situées à 6 mm de la cuvette centrale qui contient l'immunserum. Les lames ainsi préparées sont laissées en chambre humide à 21° C. Les expériences ont été effectuées d'une part, avec le virus de la mosaïque du tabac (V. M. T.) en présence de son sérum homologue et d'autre part, avec deux souches (C_1 et C_2) du virus de la mosaïque du concombre, en présence d'un antisérum hétérologue, préparé et mis à notre disposition par D. H. M. Van Slogteren, à partir du virus aspermique de la tomate.

La ninhydrine purifiée a été utilisée en solution aqueuse, de la manière suivante : les réservoirs destinés à recevoir les préparations virulentes étaient remplis de solution de ninhydrine qui diffusait durant une nuit, juste avant le test proprement dit; les cuvettes témoins recevant dans les mêmes conditions, la même quantité d'eau permutée. Après diffusion complète, les divers réservoirs étaient remplis par les extraits virulents et les sérums respectifs, suivant un protocole établi à l'avance. Les premières expériences effectuées avec des extraits bruts, montrèrent que la ninhydrine utilisée à raison de 5, 10, 15 et 20 mg/ml augmentait la vitesse d'apparition des lignes de précipités; de plus, ces derniers étaient nettement plus importants dans les lames traitées que dans les lames témoins.

Pour mettre éventuellement en évidence, une augmentation de la sensibilité du test en présence de ninhydrine, les essais suivants ont été effectués.

Tout d'abord, nous avons éprouvé les jus virulents à diverses concentrations dans l'eau physiologique; les cuvettes destinées à les recevoir étant uniformément traitées soit par une solution de ninhydrine à 20 mg/ml, soit par l'eau. Le titre des antisérums respectifs étant maintenu constant. Ci-après, les résultats obtenus après 4 h :

	Dilutions des extraits virulents.					
Virus.	1.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.
VMT (Ninhyd.).......	+ + +	+ +	+	—	—	—
VMT (témoin)........	—	—	—	—	—	—
C_1 (Ninhyd.).........	+ + + + +	+ + + +	+ + +	+ +	—	—
C_1 (Témoin)..........	+ +	+	—	—	—	—
C_2 (Ninhyd.).........	+ + +	+ +	+	—	—	—
C_2 (Témoin)..........	—	—	—	—	—	—

(+) Réaction positive, le nombre de + indique l'intensité de la réaction.
(—) Réaction négative.

Les observations effectuées après 20 ou 48 h ont donné les résultats suivants :

	Dilutions des extraits virulents.					
Virus.	1.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.
VMT (Ninhyd.)...	+ + + + + +	+ + + + +	+ + + +	+ + +	+	+
VMT (Témoin)...	+ +	+	±	±	—	—
C_1 (Ninhyd.).....	+ + + + + +	+ + + + +	+ + +	+ + +	+ +	±
C_1 (Témoin).....	+ + +	+ +	+	±	—	—
C_2 (Ninhyd.).....	+ + + + + +	+ + + + +	+ + + +	+ + +	+ +	+
C_2 (Témoin).....	+ + +	+ +	+	+	±	—

Dans une seconde série d'expériences, nous avons étudié l'influence de la ninhydrine en présence d'immunsérums à diverses dilutions; les extraits virulents étant cette fois utilisés à la même concentration. Comme dans les essais précédents, les réservoirs destinés à recevoir les virus, étaient traités durant une nuit, soit par une solution de ninhydrine à 20 mg/ml, soit par de l'eau pure. Ci-après les résultats obtenus après 4 h :

	Dilutions des immunsérums.							
Virus.	1.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.	1/64.	1/128.
VMT (Ninhyd.)...	+ +	+	—	—	—	—	—	—
VMT (Témoin)...	—	—	—	—	—	—	—	—
C_1 (Ninhyd.).....	+ + + + +	+ + + +	+ + +	+ +	+	—	—	—
C_1 (Témoin)......	+ +	—	—	—	—	—	—	—
C_2 (Ninhyd)......	+ + + +	+ + +	+ +	+	—	—	—	—
C_2 (Témoin)......	—	—	—	—	—	—	—	—

Les observations effectuées après 20 et 48 h confirmèrent les résultats précédents quant à l'intensité des réactions et montrèrent que la sensibilité était augmentée de deux à huit fois, en faveur des lames traitées par la ninhydrine.

Les expériences rapportées ci-dessus, démontrent que la ninhydrine est susceptible d'être utilisée comme adjuvant des réactions sérologiques relatives aux virus des plantes. Cette substance, non seulement augmente de façon remarquable, la vitesse de précipitation au sein du gel mais rend les tests plus sensibles, soit que la teneur en virus des jus éprouvés diminue, soit que la concentration de l'immunsérum en anticorps devienne relativement basse. Il est probable également que la ninhydrine facilite la précipitation de certains composants antigéniques qui n'apparaissent pas habituellement. D'autre part, des essais effectués avec des extraits de tabac sain ou en présence d'antisérum normal ayant donné des résultats négatifs, il est certain que la spécificité des réactions en présence de ninhydrine reste entière. En définitive, la technique proposée nous semble devoir présenter quelque intérêt pour l'étude immunologique de certains virus plus ou moins labiles et dont la difficile purification conduit à l'obtention de sérums de titre trop faible pour être utilisés dans la méthode classique.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) D. H. M. VAN SLOGTEREN, *IIe Congr. Intern. Tabacs*, Bruxelles, 1959.

(2) F. TAYEAU, F. FAURE, E. NEUZIL et R. PAUTRIZEL, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1038.

(3) D. H. M. VAN SLOGTEREN, *Acta Botan. Neerl.*, 4, 1955, p. 472.

(*Institut Expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

SÉROLOGIE. — *Inactivation du complément sérique* in vitro *par des fractions de lévane de* Bacillus subtilis. Note (*) de M. **Roger Audran** et Mlle **Yvonne Joyeux**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'inactivation du complément sérique de quatre espèces animales par le lévane est fonction du poids moléculaire et de la concentration de la fraction utilisée.

Pillemer et ses collaborateurs ([1]) ont montré que certains lévanes natifs d'origines diverses inactivent *in vitro* le complément. Dans le cadre de l'étude des effets physiologiques des lévanes produits par *Bacillus subtilis* ([2]), nous avons recherché l'inactivation *in vitro* du complément hémolytique par des fractions de lévane de différents poids moléculaires (P. M.) sur des sérums de Lapin, d'Homme, de Chien et de Cynocéphale. Les poids moléculaires des quatre fractions de lévane utilisées s'étagent de quelques milliers à plusieurs millions :

Fraction de lévane.	P. M.	Fraction de lévane.	P. M.
LB_{14}	60 000 000	G_4	51 000
G_2	340 000	G_6	15 000

La technique utilisée pour la détermination du taux du complément sérique est la méthode d'hémolyse à 50 % ([1]). La courbe d'hémolyse est tracée expérimentalement ([3]). Des précautions rigoureuses sont observées relatives à la qualité de l'eau distillée et au nettoyage de la verrerie ([3]).

Complément de Lapin. — Une expérimentation portant sur quatre lots de quatre lapins — les animaux de chaque lot recevant par voie intraveineuse, 80 mg par kilogramme de poids de chacune des fractions de lévane — a mis en évidence, comparativement à un lot de lapins témoin, un abaissement du taux du complément plasmatique circulant croissant avec le P. M. de la fraction injectée (tableau I, 3e colonne).

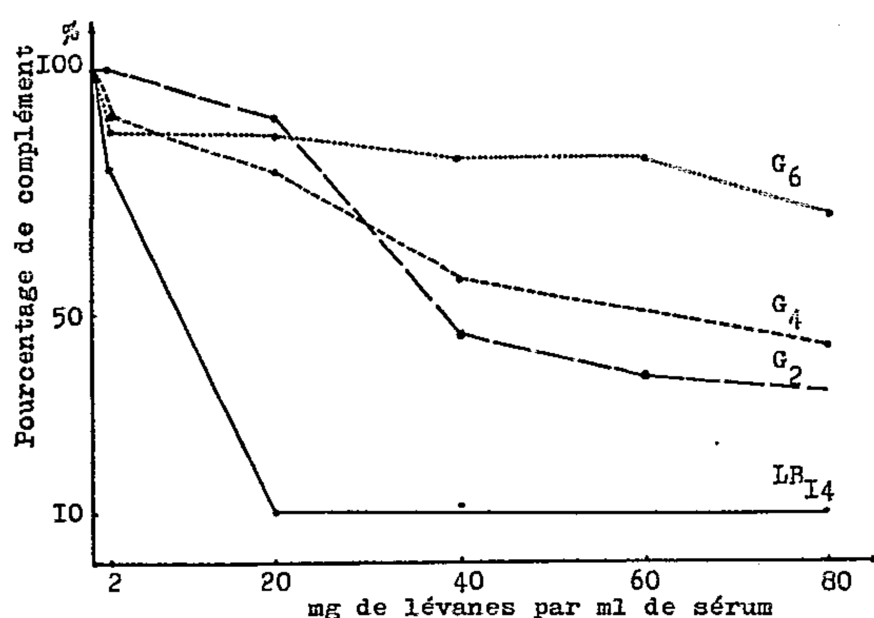
TABLEAU I.

Action des quatre fractions de lévane sur le taux du complément de Lapin.

	Pourcentage de complément persistant	
Fraction de lévane.	dans le sérum après 15 mn de contact *in vitro* à 37°.	dans le plasma *in vivo* 4 h après injection.
LB_{14}	16	45
G_2	29	60
G_4	98	87
G_6	100	112

L'hypothèse d'une interaction entre les molécules de lévane et le complément plasmatique circulant est vérifiée par une étude, effectuée *in vitro*, de l'action de chacune des fractions de lévane sur le complément sérique

du Lapin. Afin de nous rapprocher des conditions d'expérimentation sur l'animal, chacune des fractions de lévane est mise au contact d'un mélange de sérums de Lapin, pendant une durée de 15 mn au bain-marie à 37°, à la concentration de 2 mg de lévane par millilitre de sérum, cette concentration étant celle des lévanes dans le plasma circulant des lapins injectés par voie intraveineuse. Le dosage du complément est effectué sur chaque échantillon du mélange sérique précédent traité par chacune des quatre fractions de lévane, ainsi que sur un témoin constitué par un échantillon du mélange sérique placé 15 mn au bain-marie à 37° sans addition de lévane. La quantité de complément persistant après action de chacune des fractions de lévane est exprimée en pourcentage du taux du complément dosé dans l'échantillon témoin.



Action de quatre fractions de lévane sur le complément sérique humain.

L'examen du tableau I (2e colonne) montre que l'action inactivante d'une fraction de lévane sur le complément sérique du Lapin varie dans le même sens que son poids moléculaire, comme on l'a observé sur le plasma au cours de l'expérience *in vivo*.

Complément humain. — En vue de l'utilisation éventuelle de solution de lévane comme succédané du plasma chez l'Homme, nous avons recherché le pouvoir inactivant des fractions de lévane sur le complément sérique humain par la méthode décrite à propos du complément sérique du Lapin, mais en utilisant des concentrations de 2, 20, 40, 60 et 80 mg de lévane par millilitre de sérum. Les quantités de complément sont exprimées en pourcentage du taux du complément du mélange de sérums témoins.

Les courbes de la figure montrent que l'inactivation du complément varie dans le même sens que le P. M. et la concentration du lévane utilisé. Déterminée par analogie avec les solutions de dextrane utilisées comme succédané du plasma la concentration de lévane qui devrait être injectée à l'Homme pour compenser la déperdition de 1 l de sang serait d'environ 25 mg par millitre de plasma. La figure montre qu'à cette concentration la fraction LB_{14} provoque *in vitro* une inactivation de 90 % du

complément sérique, alors qu'avec les trois fractions de P. M. plus faibles l'inactivation du complément sérique ne dépasse pas 25 %.

Complément de Chien et de Cynocéphale. — L'inactivation du complément sérique de ces deux espèces animales sous l'action des lévanes, aux concentrations de 2 mg et de 6 mg par millilitre de sérum, a été déterminée dans les mêmes conditions que précédemment et comparativement au complément sérique de Lapin et d'Homme. Il ressort de l'examen du tableau II qu'aux concentrations utilisées ce sont les fractions de plus haut P. M., LB_{14} et G_2, qui ont une action inactivante sur le complément des quatre espèces examinées et que cette action est plus intense sur les sérums de Lapin et de Chien que sur les sérums de Cynocéphale et d'Homme.

TABLEAU II.

Action des quatre fractions de lévane sur les sérums de quatre espèces différentes.

Fraction de lévane.		Pourcentage de complément persistant.			
		Lapin.	Chien.	Cynocéphale.	Homme.
LB_{14}	2 mg	16	8	80	79
	6 »	16	8	31	32
G_2	2 »	29	37	80	100
	6 »	16	13	38	94
G_4	2 »	98	94	100	90
	6 »	98	94	100	90
G_6	2 »	100	100	100	88
	6 »	100	100	100	88

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) R. AUDRAN, *Transfusion*, 2, 1959, p. 29.
(2) Y. JOYEUX, A. EYQUEM et R. DEDONDER, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 168.
(3) R. LAPORTE, L. HARDRE DE LOOZE et R. SILLARD, *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 16.
(4) L. PILLEMER, M. D. SCHOENBERG, L. BLUM et L. WURTZ, *Science*, 122, 1955, p. 3169.
(5) P. ROULIER, *Rec. Trav. Inst. Nat. Hyg.*, 4, 1952, p. 823.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris.*)

CARCINOLOGIE. — *Influence de la cortisone sur les caractères morphologiques de l'hépatome expérimental du Rat.* Note (*) de M. **Jacques Boy** et Mme **Edith Chany**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans ce travail, on décrit la morphologie des cancers du foie obtenus chez le Rat ingérant de la cortisone dans un régime cancérigène. L'hépatome à la cortisone est très spécifique, il présente de nombreux nodules tumoraux, situés à la face postérieure des lobes, ne dépassant jamais une taille limite et dont les caractéristiques permettent de le distinguer nettement de tous les types d'hépatomes observés jusqu'ici.

L'action exercée par la cortisone sur l'évolution des épithéliomas a conduit les auteurs à des opinions parfois opposées. Certains ont pu constater des augmentations de croissance de la tumeur ou des formations plus fréquentes de métastases. D'autres, et ils sont plus nombreux, ont observé des phénomènes inverses : ralentissement du développement, régression des tumeurs ou réduction du nombre de métastases.

Nos expériences sur les effets de la cortisone dans l'installation, le développement et les caractères de l'hépatome expérimental du Rat éclairent quelque peu ces contradictions. Nous avons, dans une précédente Note (1), mis en évidence l'indiscutable et souvent importante accélération de la cancérisation par la cortisone, chez tous les animaux ingérant le régime de Miller au diméthylaminoazobenzène (DAB) : qu'il s'agisse de mâles, de femelles, de rats surrénaloprives ou pas.

Nous allons montrer quels sont les aspects tant macroscopiques que microscopiques caractéristiques, spécifiques des hépatomes « à la cortisone », les distinguant de tous, y compris de ceux présentés par les rats témoins au même régime sans cortisone.

L'*examen macroscopique* révèle immédiatement un aspect des foies inattendu, jamais rencontré au cours des cinq dernières années, malgré plus de 1000 hépatomes aux caractéristiques diverses, diagnostiqués sur des rats ayant ingéré différents régimes carcinogènes, tous contenant du DAB. Ces hépatomes sont constitués par une multitude de nodules de tailles analogues, situés indifféremment sur les divers lobes et uniquement sur la face dorsale. Ces nodules arrondis, légèrement polycycliques, sont de couleur blanchâtre, tranchant nettement sur la teinte rouge du parenchyme avoisinant, d'aspect normal. Le centre de ces nodules est déprimé, leur donnant un aspect cratériforme « en rosace ». En ce qui concerne leur taille, elle diffère selon l'âge de la tumeur mais ne dépasse jamais une taille limite, uniforme d'un animal à l'autre (diamètre, environ 0,9 cm, *fig.* 1); l'âge de l'hépatome est donc marqué par le nombre plus élevé de grands nodules. Il est intéressant de noter que l'inhibition, qu'exerce parfois sur l'apparition de nouveaux nodules, un noyau tumoral se développant beaucoup, n'existe pas ici : quel que soit le nombre de grands noyaux, on observe toujours des petits nodules de formation récente.

A la coupe macroscopique, le noyau néoplasique est dur, et la dépression de la zone centrale se manifeste encore mieux.

Histologiquement, le tissu néoplasique prend la disposition d'un adénocarcinome. Les cellules cancéreuses qui bordent les cavités à mucus sont cylindro-cubiques, sans mitoses fréquentes et sans grosses monstruosités nucléaires. Quelquefois le tissu néoplasique prend une disposition trabéculaire plus nette.

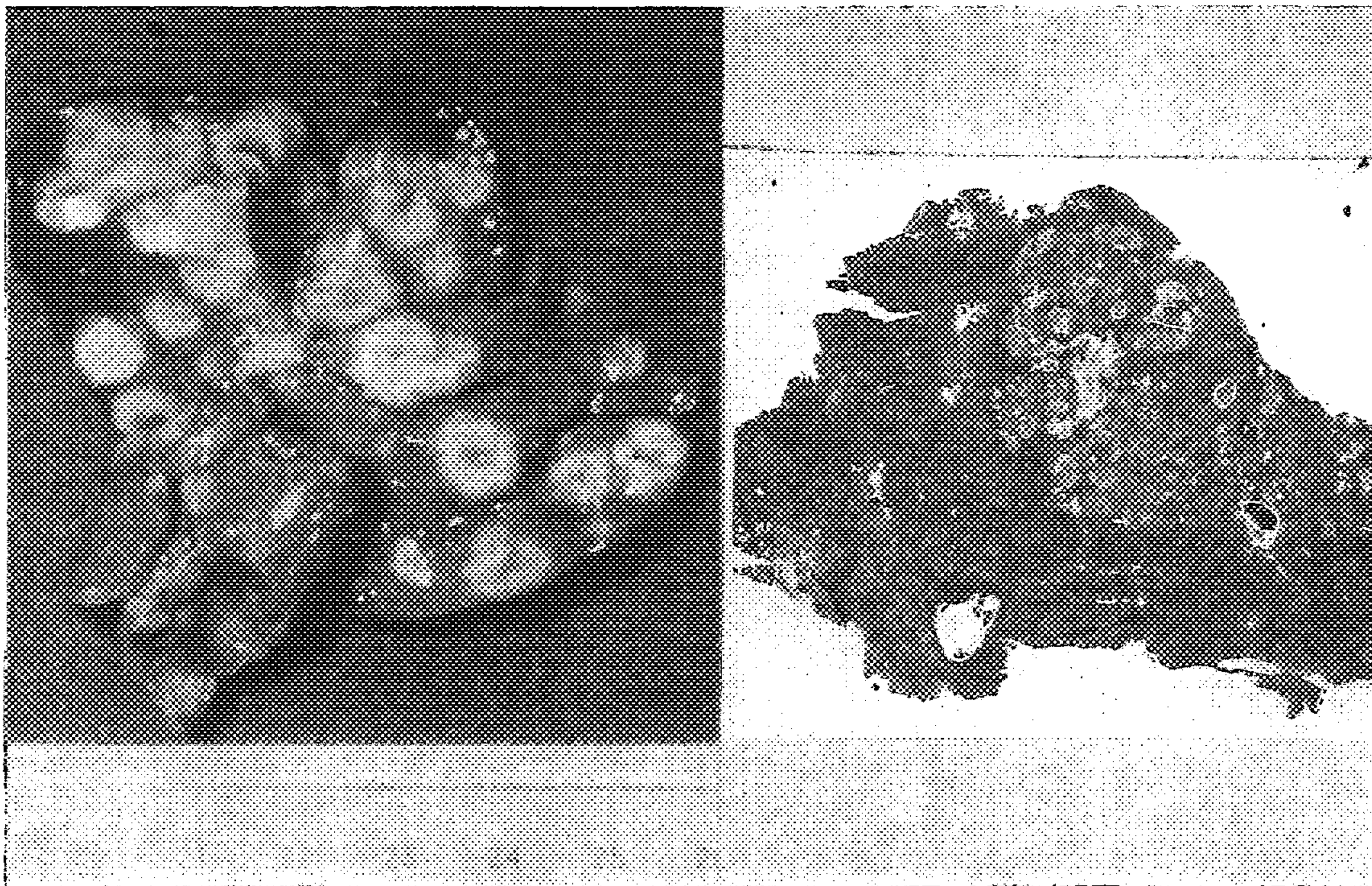


Fig. 1. Fig. 2. — (Grossissement × 20).

Faits caractéristiques : Qu'ils soient à disposition adénoïde ou trabéculaire, les îlots de cellules néoplasiques sont répartis dans un stroma scléreux, extrêmement abondant, qui donne sa disposition histologique tellement spéciale à cette forme d'hépatome (*fig.* 2).

Ces nodules ne présentent jamais ni nécrose, ni lacs sanguins, ni hémorragies, si fréquents dans les autres formes d'hépatome. Peut-on expliquer cette absence par l'effet de la cortisone sur la résistance capillaire (signalé dès 1950 par Robson et coll.) ([2]), ou par un ensemble complexe de phénomènes provoqués par cette hormone, au cours de la cancérisation du tissu hépatique, s'opposant à l'installation progressive de l'architecture vasculaire anarchique rencontrée dans tous les autres types d'hépatome ? Nous reviendrons dans un prochain Mémoire sur ce problème d'hémodynamique vasculaire.

Les hématomes constituent habituellement un milieu très favorable à

la culture des cellules néoplasiques; c'est plus particulièrement à leur absence dans le tissu scléreux que doit être imputée la limitation de taille des divers nodules tumoraux. La place importante qu'occupe le stroma scléreux par rapport aux cellules épithéliomateuses, permet d'expliquer la consistance particulière des nodules. Quant à leur aspect cratériforme, il tient à la disposition centrale du tissu scléreux, le tissu néoplasique étant principalement situé à la périphérie des zones d'extension du noyau tumoral. La prolifération conjonctive apparaît comme bénéfique en limitant le développement de chacun des nodules, mais cette limitation a-t-elle une influence directe sur l'augmentation continue de leur nombre, nous ne saurions y répondre ici.

Le parenchyme hépatique non tumoral présente, en règle générale, des lésions marquées chez tous les rats ayant reçu des régimes carcinogènes pauvres en protéines; on les observe dans le cas des foies témoins de rats n'ayant pas reçu de cortisone. Ces lésions sont absentes dans le parenchyme avoisinant la tumeur des rats ayant reçu la cortisone, ce qui rapproche ces foies cancéreux de ceux très étudiés au laboratoire, obtenus par ingestion d'un régime cancérigène ayant une teneur normale en protéines mais carencé en choline (régime X_3 de Le Breton). Il semblerait que la cortisone par l'effet mobilisateur vers le foie des constituants protidiques d'autres tissus, compense les effets des régimes hypoprotéiques.

Conclusion. — Les effets de la cortisone sur la cancérisation expérimentale du foie se résument ainsi : la transformation des cellules parenchymateuses en cellules cancéreuses est beaucoup plus rapide et atteint simultanément un très grand nombre de cellules dans les divers lobes. Lorsque l'hépatome est développé, il présente une morphologie absolument spécifique, caractérisée par le grand nombre de nodules, leur taille limite, leur forme et leur aspect. L'abondance du tissu scléreux, la localisation périphérique des cellules néoplasiques, l'absence d'hémorragies et de nécrose donnent à ces nodules leur physionomie typique ([3]).

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) E. CHANY et J. BOY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3752.

(2) H. N. ROBSON et J. J. R. DUTHIE, *Brit. Med. J.*, 2, 1950, p. 971.

(3) Ce travail a bénéficié de l'aide d'une subvention de la Caisse des Dépôts et Consignations.

(Centre de Recherches physiologiques sur la Cellule normale et cancéreuse, 16 bis, avenue Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1960.

A note on Some Lavoisiereana in the Journal de Paris, by DENIS DUVEEN, ROGER HAHN. Extrait d'*Isis*, vol. 51, part 1, n° 163, 1960; 1 fasc. 25,5 cm.

Membership, legislation, and publications through 86th *congress*, 1st *Session of the Joint Committee on atomic energy congress of the United States*. January 1960. Washington, Government printing office, 1960; 1 fasc. 23,5 cm.

École normale supérieure. SÉMINAIRE CLAUDE CHEVALLEY, 3e année : 1958-1959. *Variétés de Picard*. Paris, Secrétariat mathématique, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Faculté des sciences de Paris. SÉMINAIRE PAUL DUBREIL, MARIE-LOUISE DUBREIL-JACOTIN, CHARLES PISOT, 12e année : 1958-1959. *Algèbre et théorie des nombres*. Fasc. 1 (exposés 1 à 12), fasc. 2 (exposés 13 à 28). Paris, Secrétariat mathématique, 1960; 2 fasc. 27 cm.

Présidence du Conseil, Commissariat à l'énergie atomique. *Synthèse de l'acide cystéique et de la taurine à partir du sulfate dans l'œuf embryonné de Poule*, par FRANÇOIS CHAPEVILLE (Thèse) Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Recherches expérimentales sur une transformation du quartz*, par GUY MAYER (Thèse) Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Tables de constantes et données numériques. 8. *Constantes sélectionnées. Potentiels d'oxydo-réduction*, par GASTON CHARLOT, DENISE BÉZIER, Mme J. COURTOT, avec la collaboration de Mlles M. CONVERS et C. DUTRUC-ROSSET, J. SAULNIER, N. TANAKA. Paris, Londres, New-York, Los-Angeles, Pergamon Press, 1958; 1 vol. 27,5 cm.

Introduction à la physique atomique et nucléaire, par HENRY SEMAT. 3e édition revue et augmentée, traduction par CHANTAL SHAFROTH. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 22 cm.

El equilibrio de la superficie de los oceanos, par M. ARKHANGUELSKY, in *Boletin de la Academia nacional de Ciencias*, tomo XLI, 1959; 1 extrait 27 cm.

Annual report to Congress of the atomic energy commission for 1959. Washington. United states government printing office, 1960; 1 vol. 23 cm.

Les grands problèmes des sciences. X. *Théorie relativiste des fluides à spin. Recherches sur la dynamique du corpuscule tournant relativiste et l'hydrodynamique relativiste des fluides dotés d'une densité de moment angulaire interne*, par FRANCIS HALBWACHS. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 24 cm.

Flore de Madagascar et des Comores. Plantes vasculaires. 5e fam. — *Polypodiacées* (sensu lato) (5_{11} *Blechnacées*-5_{14} *Polypodiacées* (sensu stricto), par MARIE-LAURE TARDIEU-BLOT, t. II. Paris, Firmin-Didot, 1960; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

La grande industrie chimique de base, par Henri Guérin, in *Collection Armand Colin*, nº 339, *Section de Chimie*. Paris, Armand Colin, 1959; 1 vol. 16,5 cm (présenté par M. Georges Chaudron).

Fondation Singer-Polignac. *Thresor de la langue francoise tant ancienne que moderne*, de Jean Nicot, 1621. Paris, Éditions A. et J. Picard, 1960; 1 vol. 28 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Travaux scientifiques, par Jean Nicolesco. Bucarest, Éditions de l'Académie de la République populaire roumaine. Paris, Masson et Cie, 1959; 1 vol. 30 cm.

Biblioteca de Biologie vegetala. II. *Flora si vegetatia vaii sebesului*, de Al. Borza. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca de Zootehnie si medicina veterinara. IV. *Semiologie medicala veterinara*, de I. Adamesteanu, A. Nicolau, H. Barza. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 vol. 24 cm.

Biblioteca de Geologie si Paleontologie. V. *Contributii la cunoasterea genului hipparion*, de Virginia Barbu. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Biblioteca stiintelor tehnice. VI. *Aplicarea ecuatiilor cu diferente finite la calculul placilor curbe subtiri*, de Mircea Soare. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 vol. 24 cm.

Biblioteca medicala. XVIII. *Boli transmisibile de la animale la om*, de Anatol Grintescu, Constantin Iacob. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Id. XIX. *Capilarul fiziopatologie si clinica*, de C. Mihai. XX. *Substituentii macromoleculari de volum ai plasmei*, de G. Esanu, S. Banc. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 2 fasc. 24 cm.

Biblioteca medicala. *Cerebelul studii de fiziologie experimentala si clinica*, de A. Kreindler, M. Steriade. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 23,5 cm.

Academia republicii populare romîne. Stiinta si tehnica. 16. *Introducere in Studiul ecuatiilor functionale alternativa lui fredholm*, de Radu Badescu. Bucuresti, Editura tehnica, 1959; 1 vol. 20,5 cm (présenté par M. Paul Montel).

Stadiul de iarovizare si stadiul de lumina la plante, de Iuliu Barbat, Francisc Palfy. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Asolamentele rationale, de Amilcar Vasiliu. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Fauna republicii populare romîne. Plathelminthes. Vol. II, fasc. 1, clasa *monogenoidea*, de Elena Roman-Chiriac. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 JUIN 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le Président annonce la mort, survenue à Lille, le 11 juin, de M. **André Duparque**, Correspondant pour la Section de Géologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Pierre Pruvost**.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place d'Astronome titulaire, vacante à l'Observatoire de Paris.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

M. **Marcel Roubault** adresse une collection de tirages à part de ses travaux et les Ouvrages suivants :

— *La Kabylie de Collo. Étude géologique*, par Marcel Roubault (Thèse).

— *L'emploi du microscope polarisant. Caractères optiques des minéraux des roches taillés en lames minces. Leur détermination*, par Léon Bertrand et Marcel Roubault.

— *Les réactions à l'état solide et la Géologie*, par René Perrin et Marcel Roubault.

— *Le granite et les réactions à l'état solide*, par René Perrin et Marcel Roubault.

— *Trésors méconnus. Les Mines de l'Empire français*, par Marcel Roubault.

— *La genèse des montagnes*, par Marcel Roubault.

— *Géologie de l'uranium*, par MARCEL ROUBAULT. Préface de FRANCIS PERRIN.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° LUCIEN MALLET. *La lumière bleue. Luminescence par effet de sillage dans les milieux transparents soumis aux radiations de haute énergie.*

2° *Ciba Foundation Symposium on cellular aspects of immunity.*

3° Academia Republicii populare romîne. *Frédéric Joliot-Curie. Opere alese.*

4° Id. *Nomenclatura chimiei organice*, întocmită de C. D. NENITESCU, I. P. CANTUNIARI, I. G. DINULESCU.

5° Id. GHEORGHE VRĂNCEANU. *Lectii de geometrie diferentială.* Volumul III.

6° Id. Biblioteca ştiinţelor tehnice. VII. *Tratarea neutrului retelelor de înaltă tensiune pentru evitarea supratensiunilor prelungite*, de PAUL DIMO, ECATERINA ARIE, F. MANEA, S. IONESCU şi P. NICOLAE.

7° Id. Monografii de tehnică. VII. *Teoria elicopterului*, de AL. MARINESCU.

8° Id. Institutul de medicină internă. *Studii şi cercetări de medicină internă.* Vol. 1, n°s 1 et 2.

9° *Hearings before the subcommittee on legislation of the joint Committee on atomic energy Congress of the United States.* Eighty-sixth Congress. Second Session on A. E. C. authorizing legislation fiscal year 1961. March 8, 10, 11, April 5, 6 and 7, 1960.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur WANDER JOHANNES DE HAAS, *Associé étranger de l'Académie*, par M. **LOUIS NÉEL** (*).

Nous déplorons aujourd'hui la perte de **WANDER JOHANNES DE HAAS**, associé étranger de notre Compagnie, mort à Bilthoven le 26 avril 1960.

Né le 2 mars 1878 à Lisse, de Haas passa sa jeunesse à Middelburg. Après s'être d'abord orienté vers le notariat, il opta définitivement pour la Physique et fut assistant de Kamerlingh Onnes à Leyde de 1905 à 1911. Assistant de Dubois de 1911 à 1913, il effectua, en collaboration avec Drapier et par une méthode originale, une détermination extrêmement soignée de la susceptibilité magnétique de l'eau qui a conservé aujourd'hui encore toute sa valeur.

De 1913 à 1915, il travailla à Berlin, au « Physikalisch Technische Reichanstalt » et d'une fructueuse collaboration avec Einstein sortit en 1915 un Mémoire fameux sur ce qu'on appelle aujourd'hui l'effet

Einstein-de Haas, c'est-à-dire sur les variations de moment cinétique associées aux variations de moment magnétique. Selon les idées d'Ampère, le magnétisme doit en effet être attribué à des courants moléculaires et, plus précisément comme l'a montré Langevin en 1905, à des mouvements de particules matérielles, des électrons, décrivant des orbites autour des noyaux atomiques. Il en résulte qu'une variation de l'aimantation axiale d'un cylindre de fer doit être accompagnée d'une réorientation des orbites électroniques et du moment cinétique qui leur est associé : le cylindre tend alors à tourner autour de son axe pour compenser la variation du moment cinétique résultant. Einstein et de Haas mirent effectivement cet effet en évidence, mais des mesures ultérieures, dues tout d'abord à de Haas seul, montrèrent que le rapport des variations du moment cinétique à celles du moment magnétique n'atteignait que la moitié de la valeur prévue pour un mouvement orbital électronique. Ainsi que le rapporte Jean Becquerel, de Haas avait eu l'idée d'expliquer cette anomalie en attribuant le magnétisme du fer au pivotement des électrons, mais cette idée était prématurée et ne fut reprise que plusieurs années plus tard par Uhlenbeck et Goudsmit qui établirent la théorie du *spin* sur des bases spectroscopiques.

Après avoir été professeur à l'école secondaire de Deventer, puis conservateur de la Fondation Teyler à Haarlem, de Haas professa à l'Université technique de Delft (1917-1922), à l'Université de Groningue (1922-1924) et finalement à celle de Leyde (1924-1948). Au départ de Kamerlingh Onnes en 1924, la direction du célèbre laboratoire cryogénique de Leyde fut partagée entre Keesom pour la thermodynamique et de Haas pour le magnétisme et l'électricité. De Haas conserva ces fonctions jusqu'à l'heure de sa retraite en 1948, où il fut remplacé par C. J. Gorter.

Sous sa direction, les laboratoires de Leyde connurent une activité considérable et il ne saurait être question ici d'analyser les travaux auxquels il participa ni même d'énumérer les noms des physiciens avec lesquels il collabora, savants étrangers, assistants ou jeunes chercheurs devenus souvent des maîtres à leur tour : Becquerel, Obreimow, Hadfield, Krupkowski, Van den Handel, Schubnikow, Wiersma, Gorter, Sizoo, Voogd, Bremmer, Rademakers, de Nobel, Biersmasz, Van den Leeden, Ubbink, Gerritsen et bien d'autres.

L'œuvre scientifique de de Haas et de ses élèves appartient principalement aux domaines du magnétisme, de la supraconductibilité et des phénomènes de transport dans les solides : bornons-nous à en retracer quelques étapes.

Dans le domaine du magnétisme, il orienta ses recherches vers une étude approfondie du paramagnétisme aux très basses températures, avec le souci constant de contrôler les théories. C'est ainsi que de Haas et Gorter ont obtenu avec l'oxyde azotique un bel exemple de la théorie quantique de Van Vleck. Ce sont les très nombreux travaux de de Haas et de son

école qui ont donné une impulsion nouvelle à la théorie, un moment en échec en ce qui concernait les propriétés magnétiques des éléments du groupe du fer. C'est aussi de Haas qui, quelques années avant la dernière guerre, attira l'attention sur les effets d'hystérésis et de rémanence que présentent aux très basses températures un grand nombre des sels du groupe du fer : ces phénomènes, qu'il rangea sous le vocable de métamagnétisme, rappellent sous quelques égards le ferromagnétisme et sont maintenant à l'ordre du jour.

Pour descendre jusqu'à des températures encore plus basses que celles réalisées jusque-là, et qui étaient voisines de 1° K, de Haas mit en œuvre la méthode de désaimantation adiabatique de sels paramagnétiques dont le principe avait été indiqué en 1926 par Debye et indépendamment par Giauque en 1927. Les données expérimentales rassemblées à Leyde furent pour cela d'un grand secours et l'on réalisa ainsi dès 1933 0,27° K, puis 0,085° K avec de l'éthylsulfate de cérium et finalement, en 1935, 0,004° K avec de l'alun de chrome et de potassium. Il est inutile d'insister sur l'intérêt de cette nouvelle technique et les vastes champs de recherche auxquels elle a donné accès.

De Haas approfondit l'étude de la supraconductibilité, cet état singulier de la matière découvert par Kamerlingh Onnes, dans lequel la résistance électrique tombe à une valeur négligeable. Il a obtenu le premier alliage supraconducteur, formé d'or et de bismuth, dont aucun des constituants n'est supraconducteur à l'état pur. Il a aussi étudié la disparition de la supraconductibilité sous l'action d'un champ magnétique ainsi que la conductibilité thermique des supraconducteurs. Les résultats de cette étude sont aujourd'hui utilisés dans la technique des très basses températures pour réaliser des « interrupteurs thermiques ».

De Haas s'est toujours intéressé à l'étude de l'influence du champ magnétique sur la résistance électrique; dès 1913, l'étude de l'antimoine lui a suggéré l'idée que le changement de résistance observé n'était pas compatible avec l'hypothèse d'une complète liberté des électrons dans le métal. De nombreuses recherches ultérieures faites notamment en collaboration avec son assistant Van Alphen lui permirent de découvrir et d'associer des variations périodiques avec le champ magnétique de la résistance électrique et de la susceptibilité diamagnétique. Cet effet remarquable, connu aujourd'hui sous le nom d'effet « de Haas-Van Alphen », joue encore un grand rôle dans l'étude de la surface de Fermi des métaux. Mentionnons encore que les recherches de de Haas et Gerritsen sur l'effet Hall dans le bismuth ont mis en évidence une corrélation, déjà prédite en 1914 par de Haas, entre cet effet, la susceptibilité magnétique et la résistance électrique.

De Haas fut un savant de grande originalité, aux rares qualités d'intuition et de clarté, et d'une grande habileté expérimentale : il est l'un

de ceux qui, dans les cinquante dernières années, ont ouvert des horizons nouveaux et ont puissamment contribué aux progrès de nos connaissances sur la matière.

De Haas était Membre de l'Académie royale néerlandaise des Sciences, Membre de l'Académie des Sciences techniques de Varsovie, Correspondant de notre Académie depuis le 28 novembre 1938, Associé étranger depuis le 3 mars 1947. Il était officier de la Légion d'honneur et avait reçu l'Ordre Van de Nederlandse Leeuw; il avait obtenu le prix Baumgärtner, à Vienne, et la médaille Rumford, de la Société Royale de Londres.

C'était un ami sincère de notre pays et des liens d'amitié l'attachaient à plusieurs de nos savants : Pierre Weiss, Jean Perrin, les Curie, pour ne parler que de ceux qui ne sont plus. Mais le plus cher d'entre eux était peut-être notre regretté confrère Jean Becquerel qui chaque année, au printemps et en automne, allait passer quelques semaines à Leyde pour y poursuivre ses recherches de magnétooptique.

La Hollande a perdu un de ses grands savants : nous assurons ses compatriotes de nos sentiments de sympathie et nous prions Mme G. L. de Haas, fille du grand physicien Lorentz, elle aussi physicienne, de trouver ici l'expression de nos condoléances profondément émues.

(*) Séance du 8 juin 1960.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉTHODOLOGIE. — *Localisation des aléas de la recherche mathématique.* Note de M. **Georges Bouligand.**

L'effort déployé vers les principes, au premier quart du siècle actuel, a produit en bordure de la logique bivalente LB une mathématique relationnelle MR, où s'accomplit en termes d'*Algèbre et d'Analyse générales* le *prolongement heuristique* de LB. D'où, pour la recherche, coexistence d'*aspects certains* tirés de MR et d'*aspects aléatoires*, liés à la rencontre d'exemples et de modèles adéquats.

1. Une tendance toujours plus nette vers une mathématique de raison pure, où le point de vue ensembliste impose la méthode axiomatique, les problèmes demeurant en retrait, a fait apparaître autour de la logique des zones ayant avec elle des traits communs. De même que l'évaluation d'un nombre d'objets ne dépend pas de leur nature, de même, les règles de déduction tirées de LB aux fins d'une étude mathématique ne dépendent pas de son thème : or pareil caractère marque aussi les quatre règles heuristiques proposées dans une Note antérieure (N) sur laquelle va s'appuyer la présente [1]. Ces règles ont visé tour à tour la *causalité*, la *stabilité*, le *recours à des mesures*, la *constructivité*, dont les trois premières tendent à généraliser. D'autre part, LB introduit l'algèbre de Boole, partie intégrante de MR, ce qui suggère de voir si lesdites règles étendent pareillement le rôle du treillis booléen. Notons au préalable que ces règles précisent l'idée vague d'atténuer la difficulté en ordonnant les thèmes du *rigide* au plus *souple*, à l'exemple de ce que semble promettre le passage de la *géométrie algébrique* du champ réel à la *géométrie finie* par abandon d'équations et d'inéquations souvent nombreuses alors que des réserves interviennent pourtant dès qu'il faut suppléer à ces calculs par des chaînes déductives. Aux inconvénients d'une telle attitude, nous allons pallier en revenant à l'examen direct des règles, que va faciliter une tentative d'obtenir un *prolongement heuristique* de LB.

2. Nous allons y parvenir en tablant sur des remarques souvent faites à propos de la théorie des ensembles bien que sans objectif heuristique [2], puis en confirmant le résultat au moyen de la base épistémologique admise dans (N) et à nouveau, évoquée ci-dessous, surtout au n° 4.

D'abord, les jeux de causalité, souvent mêlés d'expérimental, n'en préludent pas moins au calcul des *énoncés* (ou indifféremment des *classes*) et le rejoignent progressivement : par exemple, le fait que deux demi-droites AU, BV, respectivement issues des sommets A, B d'une plaque triangulaire ABC et situées au départ sur la plaque *se coupent sur elle*

ne s'inscrit en une théorie déductive qu'une fois explicitées, avec H. Weyl, les prémisses de la géométrie affine et après définition, puis étude liminaire des figures convexes, menant à infirmer ladite propriété pour le quadrilatère. Cela posé, la causalité adhère en n'importe quelle branche des mathématiques à toute recherche entreprise : elle intervient déjà pour l'étude des structures algébriques, tant pour le treillis booléen que pour le groupe et certains groupoïdes introduits par l'idée d'invariance. D'autre part, à l'appel de la constructivité, seront requis les champs opératoires les plus variés. Mais cela n'exclut ni les « structures topologiques » ni le « recours aux mesures », les unes et les autres intervenant en Analyse, où les dernières nommées sont d'ailleurs englobées par les fonctions d'ensembles, elles-mêmes importantes.

3. En prolongement de LB, on atteint donc un vaste champ théorique Ch, ayant rôle transitoire entre LB et toutes théories objectivées. L'enquête livre une abondance imprévue de matière, chose peu adéquate au guidage désiré. Cette matière, il faut donc la connaître au mieux : mais les moyens permanents ne suffisent pas, d'où la *part d'aléa.* Elle est le fait du coefficient personnel, qui s'est traduit dès l'origine en intentions préalables, puis en un choix d'exemples livrant aux fins de ces dernières un matériel d'appui. Ce retour au thème spécifique exclut le souci de généralité. Bien qu'exigeant toujours une base acquise dans Ch, cette phase requiert en outre une aptitude à y prélever opportunément, puis à entrevoir une trame déductive, pour construire telle solution d'un problème ou mettre sur pied tel fragment de synthèse tirant quelques résultats de notions et hypothèses précises. En définitive, une recherche demeurerait au point mort sans un patient dialogue entre exemples et généralités; lui seul détermine un choix au départ entre différents trajets possibles, pour atteindre parfois celui qui va provoquer une décisive réaction en chaîne.

4. Nos dernières remarques ont préparé le retour d'un point de vue tendant à concilier un idéal de raison pratique avec l'idéal de raison pure animant la synthèse axiomatico-ensembliste. A la base, intervient l'épistémologie de (N) prenant en compte les problèmes et à cet égard, promouvant l'idée d'une *solution à construire.* Approfondissant ce point capital, j'ai d'ailleurs montré que les énoncés venant, dans la synthèse, discriminer l'ensemble des solutions d'un problème arbitraire introduisent LB ([3]). De plus, confondant hypothèses et causes, conclusions et effets, l'enquête causale favorise un projet de synthèse en tout chapitre réductible à un bloc logiquement autonome pour la théorie en préparation.

Plus encore, le besoin de grouper va s'exercer, à propos de chaque problème isolé P_0 avec solution unique, en lui adjoignant une famille de problèmes P_i ayant tel ou tel genre de voisinage avec P_0 d'où, étude de stabilité; point capital, soit qu'on désire la solution de P_0 comme limite de solutions des P_i respectifs, soit que, l'enjeu de P_0 étant de nature physique, il faille compter avec les erreurs d'expérience.

Enfin, le recours à des mesures (ou à des fonctions d'ensemble non additives) est requis pour décider quant à une propriété, *vraie ou non*, sur un ensemble de cas, laquelle fait, au préalable, l'objet d'un *énoncé aléatoire*. Les deux éventualités, celle du vrai et celle du faux, doivent alors être appréciées comparativement, ce qui requiert les moyens statistiques.

Cette voie épistémologique confirme donc, en définitive, le bien-fondé des résultats du n° 2.

5. Revenons sur les démarches de caractère *non permanent* indiquées au n° 3. L'absence d'un *ars inveniendi* automatique a fait émerger, à ce titre, d'une part les *exemples*, dont il reste à dire quelques mots, d'autre part, les *modèles*. Retenons à leur sujet les points suivants :

a. Il advient fréquemment d'un *exemple* qu'on l'obtienne comme solution S d'un problème, apte à montrer, vu son énoncé et vu S, la compatibilité des conditions groupées dans ledit énoncé. Mais, ainsi qu'Émile Borel le notait dans un de ses derniers livres (4), on peut encore concevoir qu'un ensemble E, obtenu par un procédé constructif donné et prélevé sur une catégorie imposée, n'ait vraiment d'autre propriété que celle même déclenchant sa construction. Ce caractère négatif empêche alors de désigner E comme solution d'un problème non trivial imposant à E des conditions dont chacune traduirait une propriété de E.

b. La note N a déjà touché, en son n° 3, au rôle important des *modèles*. Aux remarques familières les concernant, j'en ajoute une sur le recours à des films et son application à des problèmes non linéaires. Étant parti d'un groupement de tels problèmes, on prend le cas où l'on peut y prélever une famille continue Π_t dépendant du seul paramètre t et discriminer une famille continue d'objets Ω_t dont chacun est précisément solution de Π_t. On est étroitement limité du fait que le film est à deux dimensions, à moins d'étendre le principe par recours à des films simultanés, dans l'esprit des projections concomitantes de la descriptive. Un exemple confirmant un rendement possible dans cette voie est la recherche de systèmes triples orthogonaux dont une famille possède l'invariance, dès lors transmise aux autres, par toute translation verticale (5). On se ramène alors à trouver une transformation ponctuelle $X(x, y)$, $Y(x, y)$ conservant les aires, et telle que $2Y_{xy}$ égale à $X_{xx} - Y_{yy}$, conditions à partir desquelles on peut retrouver l'équation classique d'ordre 3 régissant ce problème. Ce genre de solution visuelle prépare une solution rigoureuse.

(1) G. Bouligand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1161.

(2) A. Denjoy, *Introduction à la théorie des fonctions de variables réelles* (*Act. scient.*, Hermann, fasc. 451, p. 14); N. Bourbaki, *L'architecture des mathématiques* (*les grands courants de la pensée mathématique*, 1948, p. 35-47).

(3) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 780; *Les lois de la pensée*, t. XVI de l'Encyclopédie Clartés, f^le 180, p. 13-15, Paris, 1954.

(4) E. Borel, *Les nombres inaccessibles*, Paris, 1952, p. 21, 69 et 104.

(5) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3381 et 3667; *Rev. Math. Spéc.*, 68, 1958, p. 241.

CHIMIE COSMIQUE. — *Sur l'origine des radicaux* NH *et* CN *des spectres cométaires.* Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre comment ces radicaux résultent de la photolyse de composés hétérocycliques ayant pris naissance durant l'évolution chimique paléovolcanique de la planète d'Olbers.

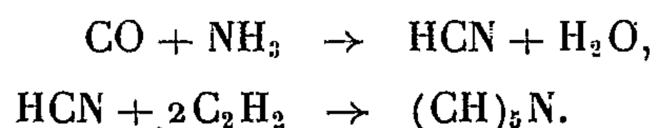
1. Hirn [1] croyait en 1889 les noyaux cométaires formés de la « condensation » de gaz légers tels que H_2O, CO_2, NH_3, CH_4, présents dans l'espace interplanétaire, et congelés sous forme de glaçons. Cette suggestion fut reprise par Whipple [2] en 1950. Cependant, de telles molécules ne sauraient exister à l'état libre dans le système solaire où elles seraient dissociées par les rayonnements électromagnétiques et corpusculaires de haut quantum. Les espaces interplanétaire et interstellaire ne montrent que la présence des radicaux CH et CN. D'autre part, les expériences de H. P. Broida et J. R. Pellam ont montré que, même à la température de 4° K, leur durée de vie ne dépasse pas quelques heures.

Katasseff [3] a suggéré que la planète d'Olbers était recouverte — avant de se rompre — de telles glaces. On peut, cependant, montrer que sa température superficielle pouvait atteindre — 60° C et qu'elle n'aurait alors guère pu conserver — vu sa masse, de l'ordre de celle de la Lune — que des calottes polaires de givre, telles que celles de Mars. En outre, le cyanogène est inconnu en chimie cosmique des planètes terrestres.

Il semblait donc nécessaire de s'adresser à la chimie primitive des planètes géantes. S. K. Vsekhsviatsky a suggéré, en 1958, des « éruptions » à partir de ces planètes ou de leurs satellites. Nous avons nous-même [4] pensé que nombre de noyaux cométaires résultaient de la rupture des ex-satellites normaux de Neptune expulsés lors de la capture de Triton.

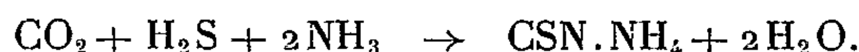
Cependant sept comètes au moins, ont montré à la fois, le spectre du sodium et celui de CN et cette hypothèse ne saurait être conservée que pour rendre compte des singulières comètes de 1729, de Schwassmann, — Wachmann et Oterma.

2. La solution de ce problème paraît, en réalité, beaucoup plus simple. Nous avons montré en 1938 avec E. Desguin [5] comment l'évolution chimique paléovolcanique des planètes terrestres, conduisait, en l'absence d'une atmosphère d'oxygène, à la synthèse pyrogénée de composés hétérocycliques. La combinaison de l'acétylène avec l'ammoniac conduit au pyrrole : $(CH)_4NH$. Celle de l'ammoniac avec l'oxyde de carbone, à l'acide cyanhydrique qui, réagissant sur C_2H_2, donne la pyridine :



$$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O,$$
$$HCN + 2C_2H_2 \rightarrow (CH)_5N.$$

A. Gautier [6] a signalé dans l'exhalaison volcanique, la présence de sulfocyanates :



$$CO_2 + H_2S + 2NH_3 \rightarrow CSN.NH_4 + 2H_2O.$$

En l'absence d'oxygène libre, le paléovolcanisme pouvait conduire à la formation de l'acide isocyanique :



$$CO_2 + NH_3 \rightarrow CONH + H_2O.$$

Celui-ci, fixant une seconde molécule de NH_3 conduit à l'urée :



$$CNOH + NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2.$$

On peut aussi parvenir à l'urée par l'intermédiaire du carbamate d'ammonium et de l'isocyanate d'ammonium. L'urée peut se condenser en noyaux puriques et pyrimidiques et en imidazole.

Sur la Terre primitive, ces composés hétérocycliques ont servi à édifier les nucléoprotéines, mais ils sont demeurés occlus dans les lithosphères de Mercure, de Mars, de la Lune et de la planète d'Olbers.

3. Nous avons montré par la théorie des planètes jumelles [7] comment les deux planètes jumelles d'Olbers étaient entrées tardivement en interaction, au terme de leur évolution chimique et minéralogique, qui a conduit à la minéralogie complexe des météorites. Nous trouvions dans cette interaction, la source de toute la matière solide divisée existant dans le système solaire : Astéroïdes; microsatellites capturés, tels ceux de Mars; noyaux cométaires, bolides, météorites et poussière cosmique. Il n'est dès lors pas surprenant d'observer dans de nombreuses comètes, à la fois le spectre du sodium et celui de CN. Un puissant argument vient d'être apporté en faveur de cette hypothèse, par la découverte, par M. Calvin, [8] de composés hétérocycliques du type des pyrimidines et des purines, à l'intérieur d'une météorite pierreuse.

4. On peut penser que ces corps hétérocycliques, décomposés par la chaleur et les radiations solaires, à la surface de Mercure et de la Lune, existent encore à la surface de Mars et que leur carbonisation partielle y produit l'assombrissement observé dans les mers. Les synthèses photochimiques du type de celles de D. Berthelot et H. Gaudechon ne peuvent, en effet, avoir lieu en phase gazeuse, à partir de CO_2 et de H_2O, comme le montre l'absence d'oxygène dans l'atmosphère. Au lieu de désigner sous le nom d' « êtres vivants Martiens », comme l'ont fait, un peu prématurément, quelques auteurs, les corps responsables de la liaison CH reconnue par W. Sinton, nous les nommerons donc, plus simplement, composés pyrogénés hétérocycliques.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) G. A. Hirn, *Constitution de l'espace céleste*, Gauthier-Villars, Paris, 1889.

(2) F. L. WHIPPLE, *A. J.*, 111, 1950, p. 375; 113, 1951, p. 464; *Colloque de Liège*, I, Note 23, 1953.

(3) L. A. KATASSEFF, *Meteoritika*, 13, 1955, p. 76-86 (en russe).

(4) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2325.

(5) A. DAUVILLIER et E. DESGUIN, *La genèse de la vie, phase de l'évolution géochimique*, Hermann, Paris, 1942; A. DAUVILLIER, *L'origine photochimique de la vie*, Masson, Paris, 1958.

(6) A. GAUTIER, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 938; 150, 1910, p. 1564.

(7) A. DAUVILLIER, *L'origine des planètes*, Presses Universitaires, Paris, 1956.

(8) MELVIN CALVIN, *Science New Letters*, 76, 1959, p. 359.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Les algèbres de transformation.*

Note (*) de M. **Léon Le Blanc**, transmise par M. Gaston Julia.

Le but principal de cette Note est de montrer que, dans un certain sens, la théorie des algèbres polyadiques peut se réduire à celle des algèbres de transformation et inversement.

1. Une *algèbre de transformation* est un triplet (B, I, S) où B est une algèbre booléenne, I un ensemble et S une fonction de l'ensemble des transformations sur I dans l'ensemble des endomorphismes de B telle (S_1) $S(\delta)$ est l'identité sur B si δ est l'identité sur I; (S_2) $S(\tau\sigma) = S(\tau)\, S(\sigma)$ pour toute transformation τ et σ sur I.

S'il n'y a pas de danger de confusion, nous identifierons souvent B avec (B, I, S). Il est clair que si (B, I, S, $\exists$) est une algèbre polyadique, alors (B, I, S) est une algèbre de transformation. Le degré de (B, I, S) est la cardinalité de I. Si $p \in B$ et J est un sous-ensemble de I, alors J est appelé un *support* de p si $S(\tau)\, p = p$ pour toute transformation τ sur I qui est l'identité sur J; B est dite *localement finie* si chaque élément dans B possède un support fini. Si B est une algèbre polyadique, alors la notion de support coïncide avec celle définie en terme des quantificateurs. La notion d'algèbre de *transformation fonctionnelle* se définit comme dans le cas polyadique. Si A est l'algèbre de transformation fonctionnelle de toutes les fonctions de I^I dans B, alors la fonction f de B dans A définie par $(fp)(\tau) = S(\tau)\, p$ est un isomorphisme de B dans A. Il s'ensuit que toute algèbre de transformation est isomorphe à une algèbre de transformation fonctionnelle.

2. Soit (B, I, S) une algèbre de transformation localement finie et de degré infini. Soient i dans I, K un sous-ensemble fini de I, et p dans B. Soit $\sum(i, K, p)$ le sous-ensemble de B de tous les éléments qui sont de la forme $\bigvee \{ S(j/i)\, p : j \in K \}$. Un tel sous-ensemble sera appelé un sous-ensemble *existentiel* ou encore un sous-ensemble *totalement existentiel* si K est l'ensemble vide. Dans ce dernier cas, nous écrirons $\sum(i, p)$ au lieu de $\sum(i, K, p)$. Si un sous-ensemble (totalement) existentiel possède un supremum dans B, alors nous l'appellerons une *somme (totalement) existentielle* de B. Si B est une algèbre polyadique et si $\sum(i, K, p)$ est un

sous-ensemble existentiel de B, alors $\sum(i, K, p)$ est une somme existentielle de B et $\exists(i)\, p = \bigvee \sum(i, K, p)$. Une *complétion polyadique* de B est un couple (A, h) où A est une algèbre polyadique et h un homomorphisme de transformation de B dans A tel que h (B) engendre A ; (A, h) est appelée *fidèle* si h est un isomorphisme. S'il n'y a pas de danger de confusion, souvent A lui-même sera appelée une complétion polyadique de B. Si C est une algèbre booléenne, alors une *valuation* de C est un homomorphisme de C sur $\bigcirc$ où $\bigcirc$ est l'algèbre booléenne de deux éléments.

Théorème I. — *Soit* V *un ensemble non vide de valuations de* B. *Alors il existe une et une seule (à un isomorphisme près) complétion polyadique* (A, h) *de* B *ayant les deux propriétés suivantes :*

(2.1) *si* $v \in V$, *alors il existe une valuation* $\bar{v}$ *de* A *qui préserve les sommes totalement existentielles de* A *et telle que* $\bar{v}h = v$;

(2.2) *pour chaque élément* p *dans* A *différent de* 0, *il existe une transformation* τ *sur* I *et une valuation* v *dans* V *telle que* $\bar{v}\, S(\tau)\, p = 1$.

(A, h) *sera appelée la* complétion polyadique (*de* B) *par rapport à* V *ou encore la* V-complétion polyadique (*de* B).

Théorème II. — *Toute complétion polyadique de* B *est la complétion polyadique de* B *par rapport à un ensemble de valuation de* B.

Théorème III. — *Soient* (A_1, h_1) *et* (A_2, h_2) *les complétions polyadiques de* B *par rapport aux ensembles de valuations* V_1 *et* V_2 *respectivement. Si* V_2 *est un sous-ensemble de* V_1 *alors il existe un homomorphisme polyadique* f *de* A_1 *sur* A_2 *tel que* $fh_1 = h_2$.

Il suit du théorème précédent, que si (A, h) est la complétion polyadique par rapport à l'ensemble de *toutes* les valuations de B, alors (A, h) est la complétion polyadique « libre » en ce sens que toute autre complétion polyadique est un quotient de (A, h).

3. La notion de prédicat dans les algèbres de transformation est définie comme dans le cas polyadique. En particulier, une *égalité* est un prédicat binaire réflexif et substitutif. Pour le restant de cette Note, (B, I, S, E) sera une algèbre de transformation localement finie de degré infini et avec une égalité E. Si (A, h) est une complétion polyadique de B, alors h E est une égalité pour A. Si $\sum$ est une somme de B (i. e., un sous-ensemble de B ayant un supremum dans B), alors nous dirons que (A, h) *préserve* la somme $\sum$ si $h\left(\sum\right)$ est une somme de A et si $h\left(\bigvee \sum\right) = \bigvee h\left(\sum\right)$.

Théorème IV. — *Il existe une et une seule (à un isomorphisme près) complétion polyadique fidèle* A *de* B *qui préserve toutes les sommes de* B; A *est appelée la* complétion polyadique de McNeille (*de* B).

Si A est la complétion polyadique de McNeille et si $p \in A$, alors il existe un sous-ensemble $\sum$ de B tel que $p = \bigvee \sum$. Un élément p de B est dit *indécidable* si $p \neq 0$ et s'il existe un élément q dans B tel que $q \neq 1$ et S $(\tau)\, p \leq q$ pour toute transformation τ en I. L'algèbre B ne possède pas d'éléments indécidables si et seulement si la complétion polyadique de McNeille de B est simple.

Théorème V. — *Une algèbre de transformation localement finie de degré infini et avec égalité est isomorphe à une algèbre de transformation fonctionnelle o-valuée si et seulement si elle ne possède aucun élément indécidable.*

4. Soit J un sous-ensemble fini de I. Une J-*constante* de B est une fonction qui associe avec chaque sous-ensemble K de I-J un endomorphisme S (c/K) de B tel que, pour tout sous-ensemble K et H de I-J.

(T_1) S $(c/\emptyset)$ est l'identité sur B si $\emptyset$ est l'ensemble vide;

(T_2) S $(c/H \cup K)$ = S (c/H) S (c/K);

(T_3) J$\cup$ (L-K) supporte S $(c/K)\, p$ si L supporte p;

(T_4) S $(c/K)\, p$ = S $(c/K \cap L)\, p$ si L supporte p;

(T_5) S (c/K) S (τ) = S (τ) S $(c/\tau^{-1} K)$ si τ est une transformation sur I telle que τ est l'identité sur J et $\tau^{-1} J = J$. Si B est une algèbre polyadique, alors la notion de J-constante définie ci-dessous coïncide avec celle définie par Halmos. La notion de J-terme se définit à partir de la notion de J-constante comme dans le cas polyadique. Si t est un J-terme de B et (A, h) une complétion polyadique de B, alors nous dirons que (A, h) *préserve* t s'il existe un terme (nécessairement unique) $\tilde{t}$ de A tel que $S(\tilde{t}/K)h = hS(t/K)$ pour tout sous-ensemble K de I.

Théorème VI. — *Soient t un* J-*terme de* B, *i une variable dans* I-J *et q* = S (t/k) E (i, k) *(où $k \neq i$ et $k \notin$ J). Alors $\bigvee \sum (i, q) = 1$ et une complétion polyadique de* B *préserve le terme t si et seulement si elle préserve la somme $\sum (i, q)$. En particulier, la complétion polyadique de McNeille préserve tous les termes de* B.

(*) Séance du 16 mai 1960.

THÉORIE DES GRAPHES. — *Sur l'existence d'un flot ou d'une tension prenant ses valeurs dans un groupe abélien.* Note (*) de M. **Alain Ghouila-Houri**, transmise par M. Jean Leray.

1. Définitions. — Soit un graphe fini orienté dont S est l'ensemble des sommets, dont U est l'ensemble des arcs. Étant donné une partie A de S, on notera U_A^+ l'ensemble des arcs incidents à A vers l'extérieur, U_A^- l'ensemble des arcs incidents à A vers l'intérieur. Étant donné un cycle $\mathcal{C}$, orienté arbitrairement on notera $U_-^{\mathcal{C}}$ l'ensemble des arcs du cycle dont l'orientation est celle du cycle, $U_+^{\mathcal{C}}$ l'ensemble des arcs du cycle dont l'orientation est opposée à celle du cycle.

On dit qu'on définit sur ce graphe un *système de capacités* relatif à un groupe abélien G si l'on associe à chaque arc $u \in U$ un ensemble non vide $C(u)$ d'éléments de G.

On appelle *flot* une fonction $\varphi(u)$ définie sur U, prenant ses valeurs dans G, et telle que

$$\forall s \in S, \qquad \sum_{u \in U^+_{\{s\}}} \varphi(u) - \sum_{u \in U^-_{\{s\}}} \varphi(u) = 0.$$

On appelle tension une fonction $\theta(u)$ définie sur U, prenant ses valeurs dans G, et telle que

$$\forall u \in U, \qquad \theta(u) = \pi\ (\text{extrémité terminale de } u) - \pi\ (\text{extrémité initiale de } u),$$

où $\pi(s)$ est une fonction définie sur S et prenant ses valeurs dans G.

On appelle flot — tension — *compatible avec un système de capacité* $C(u)$ un flot — une tension — $\chi(u)$ vérifiant la condition

$$\forall u \in U, \qquad \chi(u) \in C(u).$$

Nous supposerons, dans ce qui suit, qu'il existe une famille $\mathcal{A}$ de parties de G vérifiant les quatre axiomes suivants :

I_1 : $X \in \mathcal{A} \Rightarrow (-X) \in \mathcal{A}$;

I_2 : $X \in \mathcal{A}$ et $Y \in \mathcal{A} \Rightarrow (X + Y) \in \mathcal{A}$;

I_3 : $x \in X$ et $X \in \mathcal{A} \Rightarrow \{x\} \in \mathcal{A}$;

I_4 : toute famille finie d'éléments de $\mathcal{A}$, ayant deux à deux une intersection non vide, a une intersection non vide.

2. Théorème 1. — *Etant donné un graphe muni d'un système de capacités prises dans la famille $\mathcal{A}$, la condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe un flot compatible est que soit vérifiée la condition ($\mathcal{H}$) suivante :*

$$\forall A \subset S, \qquad 0 \in \sum_{u \in U_A^+} C(u) - \sum_{u \in U_A^-} C(u).$$

a. La condition est nécessaire : la démonstration en est évidente.

b. La condition est suffisante : elle l'est lorsque $|S| = 1$. Nous allons supposer qu'elle l'est lorsque $|S| = m - 1$, et nous allons montrer alors qu'étant donné sur un graphe à m sommets un système de capacités $C(u)$ prises dans la famille $\mathcal{A}$, qui ne soient pas toutes réduites à un élément et qui vérifient la condition $(\mathcal{H})$, il existe un système de capacités $C'(u)$ prises dans $\mathcal{A}$, vérifiant $(\mathcal{H})$, tel que

$$\forall u \in U, \quad C'(u) \subset C(u) \quad \text{et que} \quad |\{u/|C'(u)| = 1\}| > |\{u/|C(u)| = 1\}|.$$

Il nous suffira ensuite de rétrécir ainsi progressivement le système de capacités pour aboutir à des capacités dont les éléments uniques constitueront nécessairement un flot compatible.

Soit donc un système $C(u)$, et soit u_0 tel que $|C(u_0)| > 1$. Si nous montrons qu'il existe $a \in C(u_0)$ tel que

$$\forall A \subset S, \quad u_0 \in U_A^+ \Rightarrow a \in \sum_{u \in U_A^-} C(u) - \sum_{\substack{u \neq u_0 \\ u \in U_A^+}} C(u),$$

le système obtenu en remplaçant $C(u_0)$ par $\{a\}$ sera le système cherché.

Étant donné les différents axiomes auxquels obéit la famille $\mathcal{A}$, et la condition $\mathcal{H}$, nous aurons prouvé cette existence si nous montrons que

$$\bigcap_{u_0 \in U_A^+} \left[\sum_{u \in U_A^-} C(u) - \sum_{\substack{u \neq u_0 \\ u \in U_A^+}} C(u) \right] \neq \emptyset.$$

Or cette propriété sera démontrée si nous montrons qu'il existe un flot compatible avec le système obtenu en remplaçant $C(u_0)$ par G, ou, ce qui revient au même, s'il existe un flot compatible avec le graphe muni de capacités, obtenus en supprimant l'arc u_0 et en faisant coïncider ses deux extrémités. Or ce nouveau graphe a $m - 1$ sommets et ses capacités, prises dans $\mathcal{A}$, vérifient $(\mathcal{H})$. C. Q. F. D.

3. Théorème 2. — *Etant donné un graphe muni d'un système de capacités prises dans la famille $\mathcal{A}$, la condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une tension compatible est que soit vérifiée la condition $(\mathcal{R})$ suivante :*

$$\forall \text{ Cycle } \mathcal{C}, \quad 0 \in \sum_{u \in U_+^{\mathcal{C}}} C(u) - \sum_{u \in U_-^{\mathcal{C}}} C(u).$$

a. La condition est nécessaire : la démonstration en est évidente.

b. La condition est suffisante : elle l'est lorsque $|U| = 1$. Nous allons supposer qu'elle l'est lorsque $|U| = m - 1$, et nous allons montrer alors qu'étant donné sur un graphe à m arcs un système de capacités $C(u)$ prises dans $\mathcal{A}$, qui ne soient pas toutes réduites à un élément, et qui vérifient la condition $(\mathcal{R})$, il existe un système de capacités $C'(u)$, prises dans $\mathcal{A}$

vérifiant ($\mathcal{R}$), tel que

$$\forall u \in U, \quad C'(u) \subset C(u) \qquad \text{et que} \qquad |\{u / |C'(u)| = 1\}| > |\{u / |C(u)| = 1\}|.$$

Il nous suffira ensuite de rétrécir ainsi progressivement le système des capacités pour aboutir à des capacités dont les éléments uniques constitueront nécessairement une tension compatible.

Soit donc un système $C(u)$, et soit u_0 tel que $|C(u_0)| > 1$. Si nous montrons qu'il existe $a \in C(u_0)$ tel que pour tout cycle $\mathcal{C}$ et pour toute orientation sur ce cycle

$$u_0 \in U_{+}^{\mathcal{C}} \Rightarrow a \in \sum_{u \in U_{-}^{\mathcal{C}}} C(u) - \sum_{\substack{u \neq u_0 \\ u \in U_{+}^{\mathcal{C}}}} C(u),$$

le système obtenu en remplaçant $C(u_0)$ par $\{a\}$ sera le système cherché. Étant donné les différents axiomes de $\mathcal{A}$, et la condition ($\mathcal{R}$), nous aurons prouvé cette existence si nous montrons que

$$\bigcap_{u_0 \in U_{+}^{\mathcal{C}}} \left[\sum_{u \in U_{-}^{\mathcal{C}}} C(u) - \sum_{\substack{u \neq u_0 \\ u \in U_{+}^{\mathcal{C}}}} C(u) \right] \neq \emptyset.$$

Or cette propriété sera démontrée si nous montrons qu'il existe une tension compatible avec le système de capacité obtenu en remplaçant $C(u_0)$ par G, ou, ce qui revient au même, s'il existe une tension compatible avec le graphe muni de capacités, obtenu en supprimant l'arc u_0. Or ce nouveau graphe a $m - 1$ arcs et ses capacités, prises dans $\mathcal{A}$, vérifient ($\mathcal{R}$).

C. Q. F. D.

Si G est le groupe additif des nombres entiers et si les $C(u)$ sont des intervalles, le théorème 1 donne un résultat de A. J. Hoffman [(1), p. 80]; si G est le groupe additif des nombres réels et si les $C(u)$ sont des intervalles, le théorème 2 donne un résultat de B. Roy (2); si G est le groupe additif des entiers modulo 2 et si les $C(u)$ sont égaux à $\{1\}$, le théorème 2 donne un résultat de D. König [(1), p. 31].

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) C. Berge, *Théorie des graphes et ses applications*, Paris, 1958.

(2) B. Roy, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2437.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Polygones et polyèdres réticulaires.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On réduit le calcul numérique et les décomptes de points qu'exige la détermination du nombre N de solutions d'un système diophantien linéaire, réduction d'autant plus facile que le domaine du système se rattache plus étroitement au réseau (sommets, côtés, arêtes ou faces réticulaires).

Définitions et notations. — Les mêmes que dans les Notes précédentes ([1]). Si R_m est le réseau associé de plus petit indice dans lequel un point est entier, m est le *dénominateur du point*. Définition analogue du *dénominateur d'un polyèdre.*

On peut se ramener d'un domaine rationnel à un domaine réticulaire, puisque entre une droite rationnelle et la droite réticulaire parallèle la plus proche ne se trouve aucun point entier.

Ex. 1 : $$X+Y<\frac{3n}{4},\qquad X-Y<\frac{3n}{4},\qquad -\frac{X}{2}<Y<2X.$$

Soit n' le quotient par excès de $3n$ par 4. Le système a le même N que

$$X+Y<n',\qquad X-Y<n',\qquad -\frac{X}{2}<Y<2X.$$

D'où $N=\|(3n'^2-5n'+4)/6\|$ plus simple que l'expression trouvée dans [26], ex. 3.

Théorème 1. — *Dans la recherche du nombre de solutions de tout système diophantien linéaire à 2 inconnues, rationnel et numérique, on peut se ramener à un domaine entier et quelques triangles réticulaires résiduels.*

Montrons la méthode sur un exemple.

Ex. 2 : $$Y+2X>0,\qquad 8X-4Y<317,\qquad 3X+6Y<479.$$

N ne varie pas si l'on substitue à 317/4 et 479/3 les quotients par excès :

$$Y+2X>0,\qquad 2X-Y<80,\qquad X+2Y<160.$$

Prenons sur les côtés AB et AC du domaine triangulaire

$$A\left(-\frac{160}{3},\frac{320}{3}\right)B(20,-40)\,C(64,48)$$

les points entiers A′ (— 53, 106) et A″ (— 52, 106) les plus voisins de A. Comme le triangle résiduel AA′A″ est ici vide, N est le nombre de points entiers intérieurs au quadrilatère entier A′BCA″, dont $S=6453$ et $l=176$. D'où ([5], th. 1) $N=S-(l/2)+1=6366$.

Théorème 2. — *Soit* P *un polygone réticulaire convexe de caractéristiques l et* S, *circonscrit à un polygone entier* $A'_1A'_2\ldots A'_q$. *Soient* r_1, $r_2,\ldots,r_q$ *les restes de l'entier n par les dénominateurs* $m_1, m_2, \ldots, m_q$

des sommets $A_1, A_2, \ldots, A_q$ *de* P. l_k, S_k, i_k *étant les caractéristiques du triangle déduit de* $A_k A'_k A'_{k-1}$ *par une homothétie entière de rapport* r_k, *on pose* $i_k + (l_k/2) - S_k = \delta_k$. *Le nombre de points entiers intérieurs au polygone déduit de* P *par une homothétie entière de rapport n est*

$$i_n = Sn^2 - \frac{l}{2}n + 1 - q + \Sigma\delta_k. \quad (^2).$$

Car $\Delta'_r = 1 - q + \Sigma\delta_k$ dans $i_n = Sn^2 - (l/2)n + \Delta'_r$. Cela résulte du lemme de [28] et de son théorème 1, en remarquant que $\Delta' = 1$ pour le polygone entier $A'_1 A'_2 \ldots A'_q$.

Remarque. — Si un sommet A_p *de* P *est entier* le triangle $A_p A'_p A'_{p-1}$ se réduit à un point. *La formule reste valable, si l'on y remplace* δ_p *par* 0 *et* q *par* $q - 1$ (*voir* [28], ex. 2).

Rappelons que $\delta_k = 1$ si $r_k = 0$.

Théorème 3. — *Soit* $A_1 A_2 \ldots A_q$ *ou* P *un polygone réticulaire convexe de caractéristiques* l, S. *Sur le prolongement de* $\overrightarrow{A_1A_2}$, *dans le sens du vecteur, prenons le point entier* A'_1 *le plus voisin de* A_2. *De même,* $\overrightarrow{A_2A_3}$, $\overrightarrow{A_3A_4}$, ..., $\overrightarrow{A_qA_1}$ *donnent* $A'_2, A'_3, \ldots, A_q$. *Soient* $r, r_2, \ldots, r_q$ *les restes de l'entier n par les dénominateurs* $m_1, m_2, \ldots, m_q$ *de* $A_1, A_2, \ldots, A_q$. *Soit*

$$\delta_k = i_k + \frac{l_k}{2} - S_k$$

caractéristique du triangle déduit de $A_k A'_k A'_{k-1}$ *par une homothétie entière de rapport* r_k. *Le nombre de points entiers intérieurs au polygone déduit de* P *par une homothétie entière de rapport n est*

$$i_n = Sn^2 - \frac{l}{2}n + 1 + \varepsilon + \Sigma|r_k a_k| - \Sigma\delta_k,$$

où a_k *est la longueur réticulaire de* $A_k A'_k$, $|r_k a_k|$ *la partie fractionnaire de* $r_k a_k$ *et* ε *le nombre de restes* r_k *nuls.*

Soient i, l, S les caractéristiques de P; l_k, S_k, i_k celles du triangle $A_k A'_k A'_{k-1}$ et i', l', S' celles du polygone $A'_1 A'_2 \ldots A'_q$ ou P'. Soient α le nombre de points entiers, autres que les sommets de P', situés sur l'ensemble des segments $A_1 A'_1, A_2 A'_2, \ldots, A_q A'_q$ et λ la somme des longueurs réticulaires de ces segments. Posons $i_k + (l_k/2) - S_k = \delta'_k$ et $i + (l/2) - S = \Delta'$. Alors

$$\Delta' + \Sigma\delta'_k = i'' - \alpha + \frac{1}{2}(l' + 2\lambda) - S'.$$

Comme P' est entier $i' + (l'/2) - S' = 1$; donc $\Delta' = 1 + \lambda - \alpha - \Sigma\delta'_k$. Pour P_r (r est le reste de n par le dénominateur de P) on aura de même $\Delta'_r = 1 + \lambda_r - \alpha_r - \Sigma\delta_k$, car $\delta'_{r,k} = \delta_k$ par le théorème 1 de [28]. Comme $\lambda_r - \alpha_r = \Sigma|r_k a_k| + \varepsilon$

$$i_n = Sn^2 - \frac{l}{2}n + \Delta'_r = Sn^2 - \frac{l}{2} + 1 + \varepsilon + \Sigma|r_k a_k| - \Sigma\delta.$$

Ex. 3: $\quad Y + 2X > 0, \quad 2X - Y < n, \quad X + 2Y < 2n.$

P et P′ sont les triangles (1/4, — 1/2) (4/5, 3/5) (— 2/3, 4/3) et (1, 1) (— 2, 2) (1, — 2). Donc m_1, m_2, m_3 = 4, 5, 3. On trouve

$$N = \frac{121}{120} n^2 - \frac{11}{10} n + 1 + \varepsilon + \left| \frac{3}{4} r_1 \right| + \left| \frac{2}{5} r_2 \right| + \left| \frac{2}{3} r_3 \right| - (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3).$$

Ainsi $n = 80$ donne $r_3 = 2$, donc $|2/3\, r_3| = 1/3$, $r_1 = r_2 = 0$, donc $\varepsilon = 2$ et $\delta_1 = \delta_2 = 1$, $\delta_3 = 2/3$. D'où $N_{80} = 6366$, déjà trouvé plus haut (ex. 2) par une autre méthode.

THÉORÈME 4 (*Conjecture*). — *Soit* P *un polyèdre de dénominateur m,* V *et* S *son volume et son aire réticulaires et* P_n *le polyèdre qui lui correspond par une homothétie entière de rapport n. Le nombre de points entiers intérieurs à* P_n *est*

$$i_n = V n^3 + a n^2 + b n + c \quad ([26], \text{th. } 1),$$

où a, b, c sont des fonctions de n de période m. Si les faces de P *sont réticulaires, a est constant égal à* — S/2; *si ses arêtes sont réticulaires* (et donc ses faces) *b aussi est constant; si ses sommets sont réticulaires c aussi est constant et égal à* (— 1) (3).

Dans [11] on a démontré que dans le dernier cas

$$i_n = V n^3 - \frac{S}{2} n^2 + \Delta n - 1.$$

Si P est le tétraèdre limité par le plan de coordonnées et un plan rationnel, le théorème 4 s'établit facilement par la méthode d'Euler. Généralisation :

THÉORÈME 5 (*Conjecture si* $k > 2$). — *Pour un polyèdre à k dimensions* i_n *est un polynome mixte*

$$i_n = V n^k + a_1 n^{k-1} + a_2 n^{k-2} + \ldots + a_k \quad ([26]) \ (4).$$

Si tous les éléments à p dimensions de P *sont réticulaires,* $a_1, a_2, \ldots, a_{k-p}$ *sont constants.*

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) Notes [28], [26], [11] et [5], *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2986; 250, 1960, p. 959; 244, 1957, p. 157 et 241, 1955, p. 686.

(2) Cette formule demande un décompte de points entiers dans un domaine bien plus réduit que P_r, qu'exigerait $\Delta'_r = i_r + (rl/2) - r^2 S$ (r reste de n par le dénominateur de P).

(3) Pour calculer i_n il suffit donc de compter i_r, i_{m+r} dans le premier cas, i_r et i_m dans le second, i_1 dans le dernier, car b est c s'en déduisent.

(4) Si le réseau a plus de K dimensions, le terme Vn^k suppose que la variété linéaire K-dimensionnelle qui porte P soit réticulaire.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Une méthode de résolution numérique de l'équation intégrodifférentielle linéaire de Volterra.* Note (*) de M. **Hubert Oules**, transmise par M. Léopold Escande.

L'auteur établit une formule de départ et donne une méthode générale pour la résolution numérique de l'équation intégrodifférentielle de Volterra. Ce procédé est ensuite appliqué à un exemple précis.

Nous considérons l'équation intégrodifférentielle linéaire

$$\int_{t_0}^{t} \varphi(t, \tau)\, y(\tau)\, d\tau + y(t) + a\, y'(t) = f(t), \tag{1}$$

dans laquelle $\varphi(t, \tau)$ et $f(t)$ sont des fonctions connues, et a une constante donnée.

La méthode de résolution proposée consiste à déterminer les valeurs y_1, y'_1, y_2 et y_3 de $y(t_0 + h)$, $y'(t_0 + h)$, $y(t_0 + 2h)$ et $y(t_0 + 3h)$ au moyen de formules de départ, puis les valeurs successives de y et y' au moyen de formules de prédiction et de correction de types divers.

Formules de départ. — Nous cherchons des valeurs approchées y_1 et y'_1 de $y(t_0 + h)$ et $y'(t_0 + h)$ au moyen de formules du même type que celles que nous avons établies dans deux Notes précédentes (¹) pour les équations intégrales.

Nous posons

$$y_1 = y_0 + \frac{h}{a} \sum_{i=0}^{3} A_i h_i,$$

$$y'_1 = \frac{1}{a} \sum_{i=0}^{3} B_i h_i,$$

avec

$$h_0 = f - y_0,$$

$$h_i = f(t_0 + \alpha_i h) - y_0 - \frac{h}{a} \sum_{k=0}^{i-1} \gamma_{ik} h_k - \alpha_i h \varphi(t_0 + \alpha_i h, t_0 + \beta_i h) \left(y_0 + \frac{h}{a} \sum_{k=0}^{i-1} \delta_{ik} h_k \right)$$

et déterminons les valeurs à donner aux coefficients :

$$A_i, \quad B_i, \quad \alpha_i, \quad \beta_i, \quad \gamma_{ik} \quad \text{et} \quad \delta_{ik}$$

de telle sorte que les développements en série de Taylor des fonctions $y_1 - y(t_0 + h)$ et $y'_1 - y'(t_0 + h)$ commencent par un terme en h^4.

On trouve ainsi les formules de départ

$$\left\{ \begin{aligned} y_1 &= y_0 + \frac{h}{a}\left(\frac{1}{4} h_0 + \frac{3}{4} h_2\right) + A h^4, \\ y'_1 &= \frac{1}{a}\left(\frac{3}{4} h_1 + \frac{1}{4} h_3\right) + B h^4, \end{aligned} \right. \tag{2}$$

avec

$$h_0 = f - y_0,$$
$$h_1 = f(t_0+h) - y_0 - \frac{h}{a}h_0 - h\,\varphi\left(t_0+h,\ t_0+\frac{2h}{3}\right)\left(y_0+\frac{2}{3}\frac{h}{a}h_0\right),$$
$$h_2 = f\left(t_0+\frac{2h}{3}\right) - y_0 - \frac{h}{a}\left(\frac{4}{9}h_0+\frac{2}{9}h_1\right) - \frac{2h}{3}\varphi\left(t_0+\frac{2h}{3},\ t_0+\frac{h}{3}\right)\left(y_0+\frac{1}{3}\frac{h}{a}h_1\right);$$
$$h_3 = f(t_0+h) - y_0 - \frac{h}{a}(-2h_0+3h_2) - h\,\varphi(t_0+h,\ t_0)\left[y_0+\frac{h}{a}(h_2-h_0)\right].$$

Formules de prédiction et de correction [2]. — Les formules (2) fournissent des valeurs définitives pour y_1 et y'_1 et d'autre part des valeurs approchées pour y_2 et y_3.

Nous allons donner des formules permettant d'améliorer ces valeurs y_2 et y_3, puis des formules de prédiction et de correction pour les points successifs y_4, y_5, ..., y_n.

Nous désignons dans ce qui suit par φ_{ij} la valeur du produit $\varphi(t_0+ih,\ t_0+jh)\,y(t_0+jh)$.

La valeur de y_2 permettra de calculer y'_2.

$$y'_2 = \frac{1}{a}\left[f_2 - y_2 - \frac{h}{3}(\varphi_{20}+4\varphi_{21}+\varphi_{22})\right],$$

d'où l'on déduit une valeur corrigée de y_2 :

$$y_2 = y_0 + \frac{h}{3}(y'_0+4y'_1+y'_2)$$

ce processus peut être employé plusieurs fois.

La détermination de y_3 se fait par la même méthode, les formules de correction étant dans ce cas :

$$y'_3 = \frac{1}{a}\left[f_3 - y_3 - \frac{3h}{8}(\varphi_{30}+3\varphi_{31}+3\varphi_{32}+\varphi_{33})\right],$$
$$y_3 = y_1 + \frac{h}{3}(y'_1+4y'_2+y'_3).$$

On en déduit une valeur approchée de y_4 au moyen de la formule de prédiction :

$$y_4 = y_0 + \frac{4h}{3}(2y'_3 - y'_2 + 2y'_1),$$

cette valeur est ensuite corrigée par application des deux formules

$$y'_4 = \frac{1}{a}\left[f_4 - y_4 - \frac{h}{3}(\varphi_{40}+4\varphi_{41}+2\varphi_{42}+4\varphi_{43}+\varphi_{44})\right],$$
$$y_4 = y_2 + \frac{h}{3}(y'_2+4y'_3+y'_4)$$

arrivés à y_{2n} et y'_{2n} ($n \geqq 2$), si l'on pose

$$f_{2n-2}(t) = f(t) - \int_{t_0}^{t_{2n-2}} \varphi(t,\tau)\,y(\tau)\,d\tau,$$

l'intégrale étant calculée par la formule de Simpson, les formules deviennent

$$y_{2n+1} = y_{2n-3} + \frac{4h}{3}(2y'_{2n-2} - y'_{2n-1} + 2y'_{2n}),$$

$$y'_{2n+1} = \frac{1}{a}\left[f_{2n-2}(t_{2n+1}) - y_{2n+1} - \frac{3h}{8}(\varphi_{2n+1,2n-2} + 3\varphi_{2n+1,2n-1} + 3\varphi_{2n+1,2n} + \varphi_{2n+1,2n+1})\right],$$

$$y_{2n+1} = y_{2n-1} + \frac{h}{3}(y'_{2n-1} + 4y'_{2n} + y'_{2n+1}),$$

$$y_{2n+2} = y_{2n-2} + \frac{4h}{3}(2y'_{2n-1} - y'_{2n} + 2y'_{2n+1}),$$

$$y'_{2n+2} = \frac{1}{a}\left[f_{2n-2}(t_{2n+2}) - y_{2n+2} - \frac{h}{3}(\varphi_{2n+2,2n-2} + 4\varphi_{2n+2,2n-1} + 2\varphi_{2n+2,2n} + 4\varphi_{2n+2,2n+1} + \varphi_{2n+2,2n+2})\right],$$

$$y_{2n+2} = y_{2n} + \frac{h}{3}(y'_{2n} + 4y'_{2n+1} + y'_{2n+2}).$$

Application numérique :

$$\int_0^t - t(1+2t)\, e^{\tau(t-\tau)} y(\tau)\, d\tau + y(t) + y'(t) = 1 + 2t$$

dont la solution est $y(t) = e^{t^2}$.

On trouvera dans le tableau suivant les résultats obtenus par le procédé que nous venons de décrire, les formules de correction ayant été appliquées trois fois.

Le pas h vaut 0,1.

t.	Valeur exacte y_{ex}.	Valeur obtenue y_{ob}.	$y = y_{ob} - y_{ex}$.
0	1	1	
0,1	1,010 050 2	1,010 027 5	-227.10^{-7}
0,2	1,040 810 8	1,040 815 0	42 »
0,3	1,094 174 3	1,094 155 3	−190 »
0,4	1,173 510 9	1,173 522 0	111 »
0,5	1,284 025 4	1,284 013 1	−123 »
0,6	1,433 329 4	1,433 351 8	224 »
0,7	1,632 316 2	1,632 317 5	13 »
0,8	1,896 480 9	1,896 526 0	451 »
0,9	2,247 908 0	2,247 941 4	334 »
1,0	2,718 281 8	2,718 380 7	989 »

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) H. Oules, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 964 et 1433.

(2) W. E. Milne, *Numerical calculus*, p. 122-138, Princeton University Press, Princeton, 1949.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Quelques problèmes de tests d'hypothèse et d'estimation en théorie des communications.* Note (*) de M. **Albert Hanen**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie, dans le formalisme de la théorie des communications, divers problèmes statistiques concernant une famille de fonctions aléatoires laplaciennes, ne différant que par leurs points moyens, en observant la réalisation de l'une d'entre elles durant un intervalle de temps fini.

Une voie de communication est perturbée par un bruit $U(t, \omega)$ laplacien, de covariance continue, de moyenne nulle. On observe à la sortie de la voie une fonction du temps $x(t)$, pendant $[0, T]$.

Problème 1. — *$x(t)$ est une réalisation soit de* $U(t, \omega)$ (hypothèse H_0), *soit de* $U(t, \omega) + \rho(t)$, *où* $\rho \in L^2(-\infty, +\infty)$ (hypothèse H). *Tester* H_0 *contre* H.

Problème 2. — *Test de* H_0 *contre les hypothèses* H_τ [*correspondant à* $U(t, \omega) + \rho(\tau, t)$]. *Quand existe-t-il un test « uniformly most powerful » ?*

Problème 3. — *$x(t)$ est une réalisation de l'un des processus* $U(t, \omega) + \rho(t - \tau)$. *Estimer τ, le bruit étant supposé stationnaire.*

Problème 1 :

$U(t, \omega) + \rho$ détermine une mesure μ sur $L^2[0, T]$;

$U(t, \omega)$ détermine une mesure μ_0 sur $L^2[0, T]$;

à $\Gamma(t, \tau)$, covariance de U correspond un opérateur défini positif sur $L^2[0, T]$, $z \to \Gamma z = \int_0^T \Gamma(t, \tau)\, z(\tau)\, d\tau$, d'éléments propres φ_j et λ_j. Nous supposerons que $\Gamma z = 0 \Rightarrow z = 0$, ce qui entraîne que φ_j est un système orthonormal complet dans $L^2[0, T]$. Grenander (1) et Mourier (3) ont montré que si

$$2m = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\langle \rho, \varphi_j \rangle^2}{\lambda_j} < \infty \qquad \text{où} \quad \langle x, y \rangle = \int_0^T x(t) y(t)\, dt, \qquad \text{alors} \quad \mu \ll \mu_0 \ll \mu,$$

$$\frac{d\mu}{d\mu_0}(x) = \exp \Psi(x) = \exp\left[\sum_{j=1}^{\infty} \left\langle x - \frac{\rho}{2}, \varphi_j \right\rangle \left\langle \rho, \varphi_j \frac{1}{\lambda_j} \right\rangle\right].$$

Ψ est un résumé exhaustif pour le test de H_0 contre H, qui se ramène à un test entre deux variables aléatoires laplaciennes, de moyennes $\pm m$, de variances $2m$. On montre que si ε est la taille du test, la région critique la meilleure est l'ensemble des x vérifiant $\Psi(x) > \alpha$, où α est déterminé par

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\frac{\alpha + m}{\sqrt{m}}}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{2}}\, du = \varepsilon.$$

Soit $\tilde{\rho}$ la restriction de ρ à $[0, T]$. La condition $2m < \infty$ signifie que $\tilde{\rho}$ appartient au domaine D des valeurs de $\sqrt{\Gamma}$, racine carrée hermitienne de Γ.

Si, de plus, $\tilde{\rho}$ appartient au domaine des valeurs de Γ , D_1. on peut écrire

$$\Psi(x) = \langle x, z \rangle - \frac{1}{2} \langle z, \Gamma z \rangle \qquad \text{et} \qquad m = \frac{1}{2} \langle z, \Gamma z \rangle.$$

Problème 2. — Supposons que pour chaque τ, les applications $t \overset{\rho_\tau}{\to} \rho\,(\tau, t)$ vérifient les conditions

$$(1) \qquad \rho_\tau \in L^2[-\infty, +\infty],$$

$$(2) \qquad \tilde{\rho}_\tau \text{ appartient à } D_1, \qquad \Gamma z_\tau = \tilde{\rho}_\tau.$$

Un test « Uniformly most powerful » existe si, pour tout $\varepsilon > 0$, la région critique de taille ε pour le test de H_0 contre H_τ est indépendante de τ. On peut vérifier que cette condition équivaut à

$$\frac{z_\tau}{\sqrt{m_\tau}} = \frac{z_{\tau_0}}{\sqrt{m_{\tau_0}}} = \lambda,$$

indépendant de τ, et plus généralement à

$$(3) \qquad \tilde{\rho}_\tau = g(\tau)\, \tilde{\rho}_{\tau_0},$$

où g est indépendant de t. On a alors le

Théorème. — *Sous les conditions* (1), (2), (3), *le test*

$$\left.\begin{array}{l} \langle x, z_{\tau_0} \rangle \geqq g\sqrt{m_{\tau_0}} \;\rightleftharpoons\; H_0 \textit{ rejetée} \\ \langle x, z_{\tau_0} \rangle < g\sqrt{m_{\tau_0}} \;\rightleftharpoons\; H_0 \textit{ acceptée} \end{array}\right\} \quad \text{où} \quad \int_g^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{2}}\, du = \varepsilon$$

est un test « Uniformly most powerful » de H_0 *contre tous les* H_τ, *de taille* ε.

Problème 3. — Nous énoncerons sans démonstration les lemmes suivants :

Lemme 1. — *Si* $r\,(t)$, *covariance du bruit stationnaire, s'écrit*

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} f(\omega)\, d\omega, \qquad \text{si} \quad \rho(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \varphi(\omega)\, d\omega,$$

où f *et* φ *appartiennent à* $L^1 \cap L^2\,(-\infty, +\infty)$, *et s'il existe z tel que*

$$\rho(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} r(t-h)\, z(h)\, dh,$$

où z est $\in L^2\,(-\infty, +\infty)$, *s'annule hors de* $[0, h]$, *et a* $\lambda(\omega)$ *pour transformée de Fourier.*

Si $0 \leqq \tau \leqq M \leqq T - h$, $\rho_\tau(t) = \rho(t-\tau)$, *alors*

$$[1] \qquad \varphi(\omega) = \lambda(\omega) f(\omega),$$

$$[2] \qquad \tilde{\rho} = \Gamma z_\tau, \qquad \textit{où} \quad z_\tau(t) = z(t-\tau),$$

$$[3] \qquad m_\tau \textit{ est indépendant de } \tau \textit{ et vaut } \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |\lambda(\omega)|^2 f(\omega)\, d\omega.$$

Lemme 2. — *Si* f *est nul en dehors du compact* $[-\Omega, +\Omega]$, $\Gamma z = 0 \Rightarrow z = 0$ [4].

Nous supposerons vérifiées dorénavant les hypothèses des lemmes 1 et 2. Soit μ_{τ_0} la mesure sur $L^2[o, T]$ correspondant à $U(t, \omega) + \rho_{\tau_0}(t)$.

$$\mu_\tau \ll \mu_{\tau_0}, \qquad \frac{d\mu_\tau}{d\mu_{\tau_0}}(x) = f(\tau, x) = \exp[\Psi_\tau - \Psi_0] = \exp[\langle x, z_\tau - z_0 \rangle].$$

L'espace $L^2[o, T]$, muni de la mesure μ_{τ_0}, est un espace de probabilité, $f(x, \tau)$ est un processus du second ordre défini sur cet espace.

$$E_0 f(x, \tau) = 1,$$

$$E_0[f(x, \tau_1) f(x, \tau_2)] = g(\tau_1, \tau_2) = \exp\left[\int_{-\Omega}^{+\Omega} (e^{i\omega\tau_1} - 1)(e^{-i\omega\tau_2} - 1) \,|\lambda(\omega)|^2 f(\omega)\, d\omega\right].$$

A $g(\tau_1, \tau_2)$ correspond un opérateur défini > 0 sur $L^2[o, M]$, Γ_1, que nous supposerons vérifier $\Gamma_1 z = 0 \Rightarrow z = 0$.

En vertu d'un résultat de Loève ([2]),

$$f(\tau, x) - 1 = \sum_1^\infty \sqrt{\lambda_n}\, \Psi_n(\tau)\, \xi_n(x),$$

où λ_n et Ψ_n sont les éléments propres de Γ_1, ξ_n une suite de variables aléatoires normales, de moyenne nulle, orthonormées. On a

$$\xi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\lambda_n}} (f(\tau, x) - 1, \Psi_n(\tau)), \qquad \text{où} \quad (x, y) = \int_0^M x(t)\, y(t)\, dt.$$

THÉORÈME. — *Parmi tous les estimateurs de τ, de la forme*

$$\tilde{\tau}(x) = \sum t_\nu \xi_\nu(x) + z_1(x),$$

où z_1 est une v. a. gaussienne orthogonale à ξ_n $\forall n$, dans l'espace $(L^2[o, T], \mu_{\tau_0})$, et $\sum t_\nu^2 < \infty$, *il existe un seul estimateur sans biais et à variance minimale,* $\tilde{\tilde{\tau}}(x) = (f(\tau, x) - 1, z_2)$, *où z_2 est tel que* $(\Gamma_1 z_2)(\tau_2) = \tau_2$.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) GRENANDER, *Arkiv Mat.*, I, n° 8 et II, n° 17, 1949-1952.

(2) LOÈVE, *Probability theory.*

(3) MOURIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1552.

(4) BETHOUX, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 412.

ÉLASTICITÉ. — *Une méthode pour l'évaluation par défaut de la première valeur propre de la vibration ou du flambage des plaques encastrées.* Note (*) de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

Comme dans une Note précédente (1) sur l'équilibre des plaques chargées, l'idée de base est la construction de problèmes auxiliaires à une dimension, sur des parallèles à quatre ou trois directions fixes. L'origine de cette idée remonte à un travail de Payne-Weinberger (2), *cf.* aussi (3). Une spécialisation des fonctions concurrentes conduit à des évaluations explicites.

1. Nous considérons un domaine G du plan, de contour Γ.

1.1. *Vibration.* — Soient λ_1 la première valeur propre et $u(x, y)$ la fonction propre fondamentale du problème : $\Delta\Delta u - \lambda u = 0$ dans G, $u = \partial u/\partial n = 0$ sur Γ. On a $\iint_G (\Delta u)^2\, dA = \lambda_1 \iint_G u^2\, dA$, où dA est l'élément d'aire. Principe de Rayleigh :

$$\lambda_1 = \operatorname{Min}\left\{\frac{\iint_G (\Delta v)^2\, dA}{\iint_G v^2\, dA}\right\} \qquad \text{avec} \quad v = \frac{\partial v}{\partial n} = 0 \quad \text{sur } \Gamma.$$

1.2. *Flambage.* — Soient Λ_1 la première valeur propre et $U(x, y)$ la fonction propre fondamentale du problème : $\Delta\Delta U + \Lambda\Delta U = 0$ dans G, $U = \partial U/\partial n = 0$ sur Γ. On a $\iint_G (\Delta U)^2\, dA = \Lambda_1\, D(U)$, où $D(U)$ est l'intégrale de Dirichlet $\iint_G \operatorname{grad}^2 U\, dA$. Principe de Rayleigh :

$$\Lambda_1 = \operatorname{Min}\left\{\frac{\iint_G (\Delta v)^2\, dA}{D(v)}\right\} \qquad \text{avec} \quad v = \frac{\partial v}{\partial n} = 0 \quad \text{sur } \Gamma.$$

2. Bornes inférieures pour λ_1 (vibration).

2.1. Soient $\vec{\xi}$, $\vec{\eta}$ les axes bissecteurs de $\vec{x}$, $\vec{y}$; choisissons dans G quatre fonctions f_1, f_2, f_3, f_4, telles que :

(*a*) f_1 soit, sur chaque segment parallèle à $\vec{x}$, *continue (en x)* et quatre fois dérivable; de même f_2 sur tout segment $\parallel \vec{y}$ dans G; f_3 sur tout segment $\parallel \vec{\xi}$; f_4 sur tout segment $\parallel \vec{\eta}$;

(*b*) $f_1 = f_{1_x} = f_2 = f_{2_y} = f_3 = f_{3_\xi} = f_4 = f_{4_\eta} = 0$ sur Γ;

il est alors clair que, sur tout segment $\parallel \vec{x}$ à extrémités sur Γ, $f_1(x, y_0)$ est fonction propre du problème de la barre vibrante encastrée de masse spécifique $f_{1_{xxxx}}(x, y_0)/f_1(x, y_0)$:

$$v^{\text{IV}}(x) - \mu\left(\frac{f_{1_{xxxx}}}{f_1}\right) v(x) = 0, \qquad v = v' = 0 \quad \text{aux extrémités},$$

avec la valeur propre correspondante $\mu = 1$;

(c) *nous exigeons en outre* de $f_1(x, y_0)$ qu'elle en soit (pour tout y_0) la fonction propre *fondamentale*, c'est-à-dire que $\mu_1 = 1$; f_2, f_3, f_4 doivent satisfaire aux conditions correspondantes sur les segments $\parallel \vec{y}, \vec{\xi}, \vec{\eta}$.

Remarque importante. — (c) est en tous cas satisfaite si (a) et (b) le sont et si, de plus, les huit fonctions suivantes sont positives dans tout G : f_1, f_{1xxxx}, f_2, f_{2yyyy}, f_3, $f_{3\xi\xi\xi\xi}$, f_4, $f_{4\eta\eta\eta\eta}$.

La solution exacte $u(x, y)$ est concurrente pour le principe de Rayleigh de tous les problèmes auxiliaires (barres inhomogènes), d'où

$$\iint_G \left(\frac{3}{2}\lambda_1 - \frac{f_{1xxxx}}{f_1} - \frac{f_{2yyyy}}{f_2} - \frac{f_{3\xi\xi\xi\xi}}{f_3} - \frac{f_{4\eta\eta\eta\eta}}{f_4}\right) u^2\, dA$$

$$= \iint_G \left\{ u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{\xi\xi}^2 + u_{\eta\eta}^2 - \left(\frac{f_{1xxxx}}{f_1} + \ldots\right) u^2 \right\} dA \geqq 0,$$

$$(1) \qquad \lambda_1 \geqq \frac{2}{3} \inf_G \left(\frac{f_{1xxxx}}{f_1} + \frac{f_{2yyyy}}{f_2} + \frac{f_{3\xi\xi\xi\xi}}{f_3} + \frac{f_{4\eta\eta\eta\eta}}{f_4}\right).$$

Si $u(x, y)$ satisfait elle-même à toutes les conditions (c), on peut choisir $f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = u$, et l'on a l'égalité dans (1).

2.2. Soient $\vec{\alpha}$, $\vec{\beta}$, $\vec{\gamma}$ *trois* directions fixes, formant des angles de 120°; considérons trois fonctions auxiliaires f, g, h dans G, satisfaisant aux conditions analogues à (a), (b), (c) : f sur les segments $\parallel \vec{\alpha}$, g sur ceux $\parallel \vec{\beta}$, h sur ceux $\parallel \vec{\gamma}$. Alors

$$(1') \qquad \lambda_1 \geqq \frac{8}{9} \inf_G \left(\frac{f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}}{f} + \frac{g_{\beta\beta\beta\beta}}{g} + \frac{h_{\gamma\gamma\gamma\gamma}}{h}\right).$$

2.3. Si l'on choisit $f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = f$, on obtient $\lambda_1 \geqq \inf_G(\Delta\Delta f/f)$; c'est l'une des inégalités de Barta-Pólya $\inf_G(\Delta\Delta f/f) \leqq \lambda_1 \leqq \sup_G(\Delta\Delta f/f)$, valables pourvu que $u > 0$ et $f > 0$ dans G et $f = \partial f/\partial n = 0$ sur Γ, car

$$0 = \iint (u\,\Delta\Delta f - f\,\Delta\Delta u)\, dA = \iint \left(\frac{\Delta\Delta f}{f} - \lambda_1\right) u f\, dA \qquad [\textit{voir} \text{ l'analogue dans } (^3).]$$

2.4. *Spécialisation* [analogue à (²)]. — Pour un point $q \in G$, appelons $L_{\vec{\alpha}} = L_{\vec{\alpha}}(q)$ la longueur du segment $\parallel \vec{\alpha}$ par q dans G. Choisissons, sur chaque segment, comme fonction auxiliaire la fonction propre fondamentale de la barre *homogène* encastrée; alors $f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}/f = (4{,}7300/L_{\vec{\alpha}})^4$, d'où

$$(2) \qquad \lambda_1 \geqq 333{,}70 \inf_{q\in G}\left(L_{\vec{x}}^{-4} + L_{\vec{y}}^{-4} + L_{\vec{\xi}}^{-4} + L_{\vec{\eta}}^{-4}\right)$$

$$(2') \qquad \lambda_1 \geqq 444{,}93 \inf_{q\in G}\left(L_{\vec{\alpha}}^{-4} + L_{\vec{\beta}}^{-4} + L_{\vec{\gamma}}^{-4}\right).$$

2.5. *Exemples :*

Bande infinie : Les bornes (2) et (2′) se confondent avec la *valeur exacte.*

Triangle équilatéral de côté 1 : Choisissons $\vec{\alpha}$, $\vec{\beta}$, $\vec{\gamma}$ parallèles aux trois côtés respectivement; (2′) donne $\lambda_1 > 6757$; tandis que l'inégalité isopéri-

métrique [*cf.* (4), p. 231] donne seulement $\lambda_1 > (3{,}1962)^4 (4\pi/\sqrt{3})^2 = 5\,493$; raisonnement heuristique : λ_1 doit être supérieure à celle du carré de même aire, qui est très proche de 6 920 (Weinstein et Tomotika).

3. Bornes inférieures pour Λ_1 (flambage). — On raisonne de nouveau avec quatre ou trois directions fixes, et quatre ou trois fonctions choisies, satisfaisant (*a*), (*b*) et

($\tilde{c}$) Sur tout segment $\parallel \vec{x}$, $f_1(x, y_0)$ doit être la fonction propre *fondamentale* du problème $v^{\text{IV}}(x) + \mu[-(f_{1_{xxxx}}/f_{1_{xx}})]\, v''(x) = 0$, $v = v' = 0$ aux extrémités, c'est-à-dire $\mu_1 = 1$. On obtient alors

$$\frac{3}{2}\Lambda_1 \mathrm{D}(\mathrm{U}) \geqq \iint \left(-\frac{f_{1_{xxxx}}}{f_{1_{xx}}} \mathrm{U}_x^2 - \frac{f_{2_{yyyy}}}{f_{2_{yy}}} \mathrm{U}_y^2 - \frac{f_{3_{\xi\xi\xi\xi}}}{f_{3_{\xi\xi}}} \mathrm{U}_\xi^2 - \frac{f_{4_{\eta\eta\eta\eta}}}{f_{4_{\eta\eta}}} \mathrm{U}_\eta^2 \right) d\mathrm{A},$$

$$(3) \qquad \Lambda_1 \geqq \frac{1}{3} \inf_{\mathrm{G}} \left\{ \tilde{f}_1 + \tilde{f}_2 + \tilde{f}_3 + \tilde{f}_4 - \sqrt{(\tilde{f}_1 - \tilde{f}_2)^2 + (\tilde{f}_3 - \tilde{f}_4)^2} \right\},$$

$$(3') \qquad \Lambda_1 \geqq \frac{4}{9} \inf_{\mathrm{G}} \left\{ \tilde{f} + \tilde{g} + \tilde{h} - \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\tilde{f} - \tilde{g})^2 + (\tilde{g} - \tilde{h})^2 + (\tilde{h} - \tilde{f})^2} \right\},$$

où $\tilde{f} = -f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}/f_{\alpha\alpha}$; $\tilde{g} = -g_{\beta\beta\beta\beta}/g_{\beta\beta}$; $\tilde{h} = -h_{\gamma\gamma\gamma\gamma}/h_{\gamma\gamma}$.

Spécialisation (*cf.* § 2.4) :

$$(4) \qquad \Lambda_1 \geqq \frac{4}{3} \pi^2 \inf_{q \in \mathrm{G}} \left\{ \mathrm{L}_{\vec{x}}^{-2} + \mathrm{L}_{\vec{y}}^{-2} + \mathrm{L}_{\vec{\xi}}^{-2} + \mathrm{L}_{\vec{\eta}}^{-2} - \sqrt{\left(\mathrm{L}_{\vec{x}}^{-2} - \mathrm{L}_{\vec{y}}^{-2}\right)^2 + \left(\mathrm{L}_{\vec{\xi}}^{-2} - \mathrm{L}_{\vec{\eta}}^{-2}\right)^2} \right\}$$

$$\geqq \frac{8}{3} \pi^2 \inf_{q \in \mathrm{G}} \left\{ \left[\max\left(\mathrm{L}_{\vec{x}}, \mathrm{L}_{\vec{y}}\right)\right]^{-2} + \left[\max\left(\mathrm{L}_{\vec{\xi}}, \mathrm{L}_{\vec{\eta}}\right)\right]^{-2} \right\};$$

$$(4') \qquad \Lambda_1 \geqq \frac{16}{9} \pi^2 \inf_{q \in \mathrm{G}}$$

$$\left\{ \mathrm{L}_{\vec{\alpha}}^{-2} + \mathrm{L}_{\vec{\beta}}^{-2} + \mathrm{L}_{\vec{\gamma}}^{-2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\mathrm{L}_{\vec{\alpha}}^{-2} - \mathrm{L}_{\vec{\beta}}^{-2}\right)^2 + \left(\mathrm{L}_{\vec{\beta}}^{-2} - \mathrm{L}_{\vec{\gamma}}^{-2}\right)^2 + \left(\mathrm{L}_{\vec{\gamma}}^{-2} - \mathrm{L}_{\vec{\alpha}}^{-2}\right)^2} \right\}.$$

4. La méthode proposée ici diffère essentiellement de celle de Weinstein-Aronszajn; elle s'applique à tout domaine G, indépendamment de la résolution du problème de la membrane vibrante pour G; en revanche, nous ne sommes *pas* assurés d'obtenir ainsi des évaluations arbitrairement bonnes (*cf.* fin du § 2.1). — M. H. Protter a annoncé (dès 1958) un prochain travail sur l'évaluation par défaut de λ_1.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) J. Hersch, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2992.

(2) L. E. Payne et H. F. Weinberger, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 5, 1957, p. 171-182.

(3) J. Hersch, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1074.

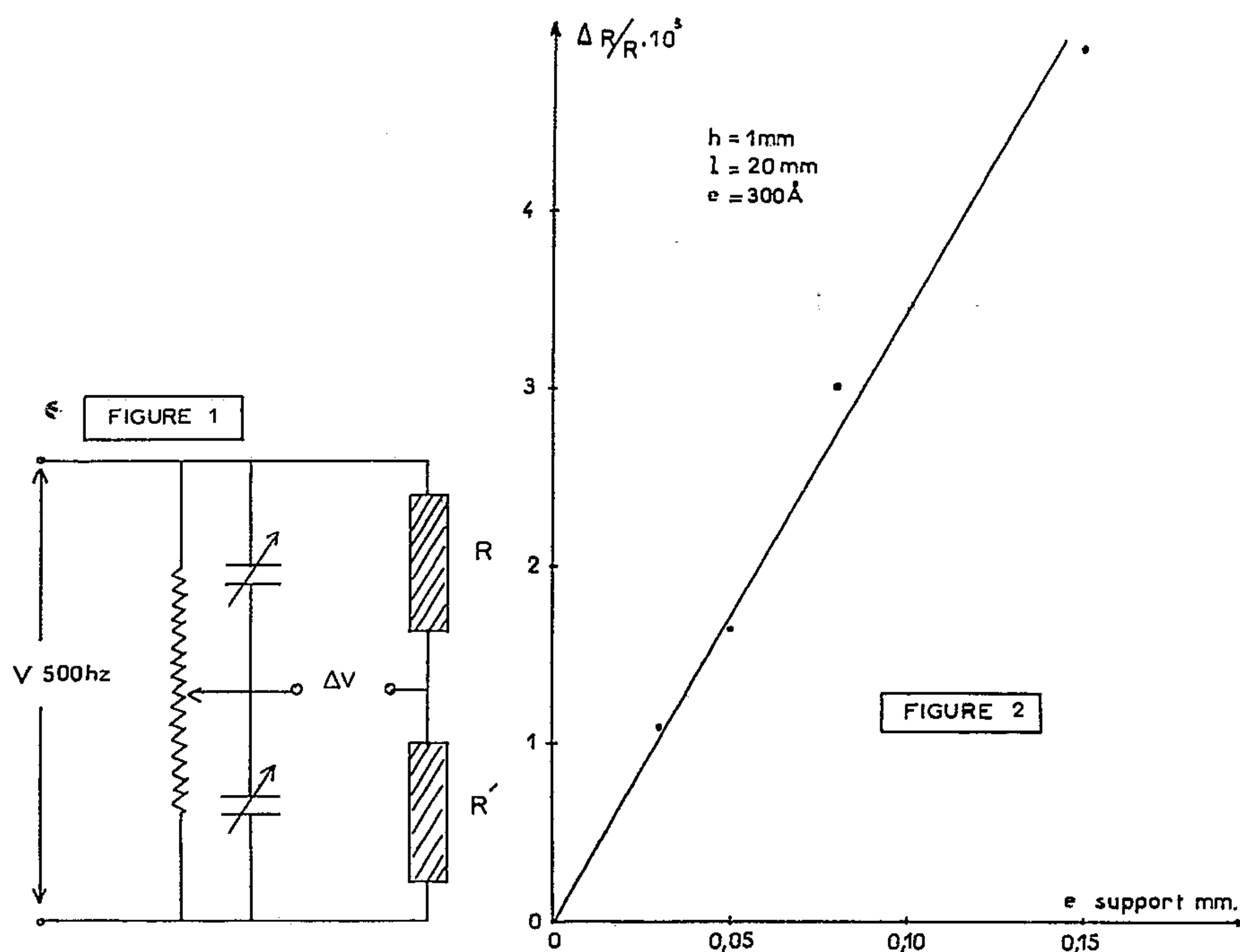
(4) G. Pólya et G. Szegö, *Isoperimetric Inequalities in Mathematical Physics*, Princeton University Press, 1951.

(*Institut Battelle, Genève,*
et École Polytechnique Fédérale, Zurich.)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Variation de résistance d'une couche métallique mince déposée sur un support déformable.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani**, **Bernard Laniepce** et **Pierre Huet**, transmise par M. Gustave Ribaud.

On sait qu'un métal de structure normale, disposé sous la forme d'un fil collé à la surface d'un matériau, permet par ses variations de résistance électrique de mesurer les contraintes diverses que subit le matériau. C'est le principe général des jauges de contraintes. Le coefficient k qui caractérise la sensibilité de la jauge [$\Delta R/R = k(\Delta l/l)$] reste compris entre 1 et 2.

Nous avons mis en évidence, qu'à l'état de couches minces obtenues



par évaporation sous vide à la température ambiante, un métal déposé sur un support convenable permet de réaliser des variations de résistance pour lesquelles les coefficients k sont bien supérieurs à ceux du fil.

Cette Note résume l'étude, que nous avons faite de ce phénomène, pour du bismuth déposé en couche mince sur du mica d'une part, et sur du plexiglas, d'autre part.

L'étude de la flexion plane non circulaire d'une lame pincée à l'une de ses extrémités, permet le calcul de la variation relative de longueur des fibres superficielles. Cette variation, qui est un allongement pour la face convexe et une contraction pour la face concave, est donnée par la relation

$$\frac{\Delta l}{l} = \pm \frac{3}{4} \frac{eh}{l^2},$$

où l est la longueur de la lame, e son épaisseur, et h la flèche mesurée au point d'application de la force. C'est cette variation de longueur des fibres superficielles ainsi calculée à partir de la flexion imposée, que nous avons utilisée pour produire la variation de résistance électrique des couches minces de bismuth déposées sur cette lame support.

La mesure de $\Delta R/R$ est basée sur une méthode de zéro en courant B. F. (500 Hz). Deux lames de résistances R et R′, aussi voisines que possible, sont déposées au *recto* et *verso* de la lame support et constituent l'une des branches d'un pont alimenté en courant B. F. (*fig.* 1).

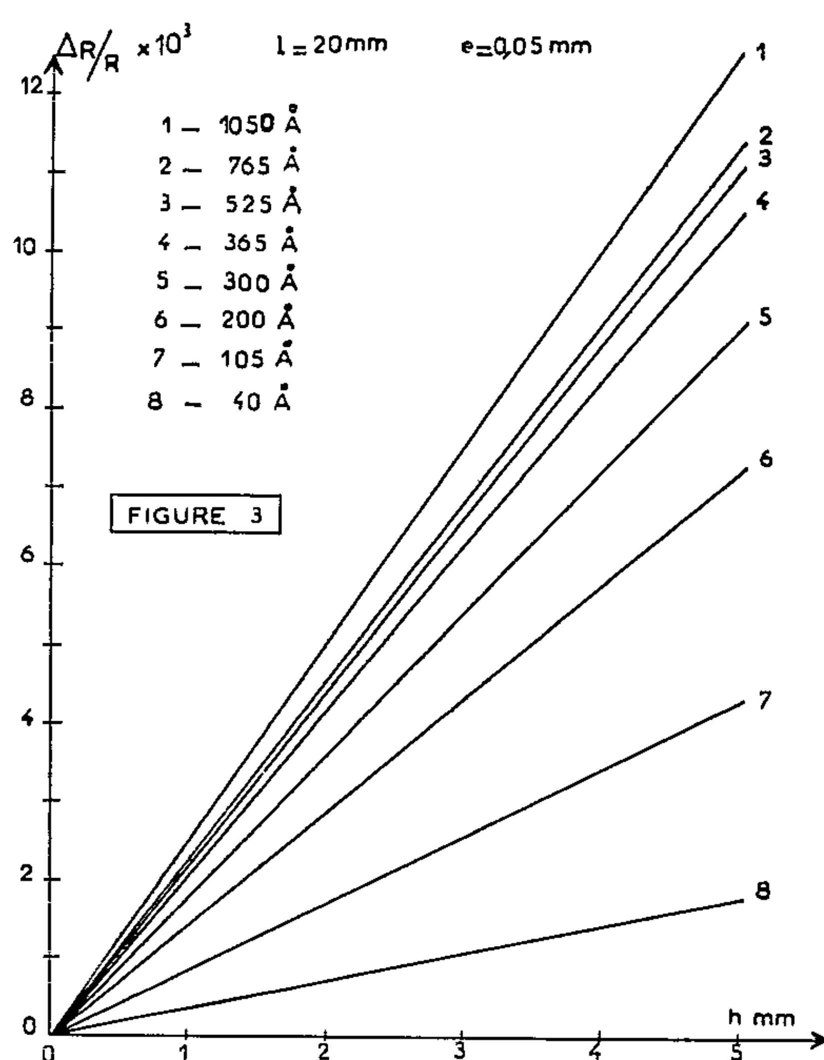


FIGURE 3

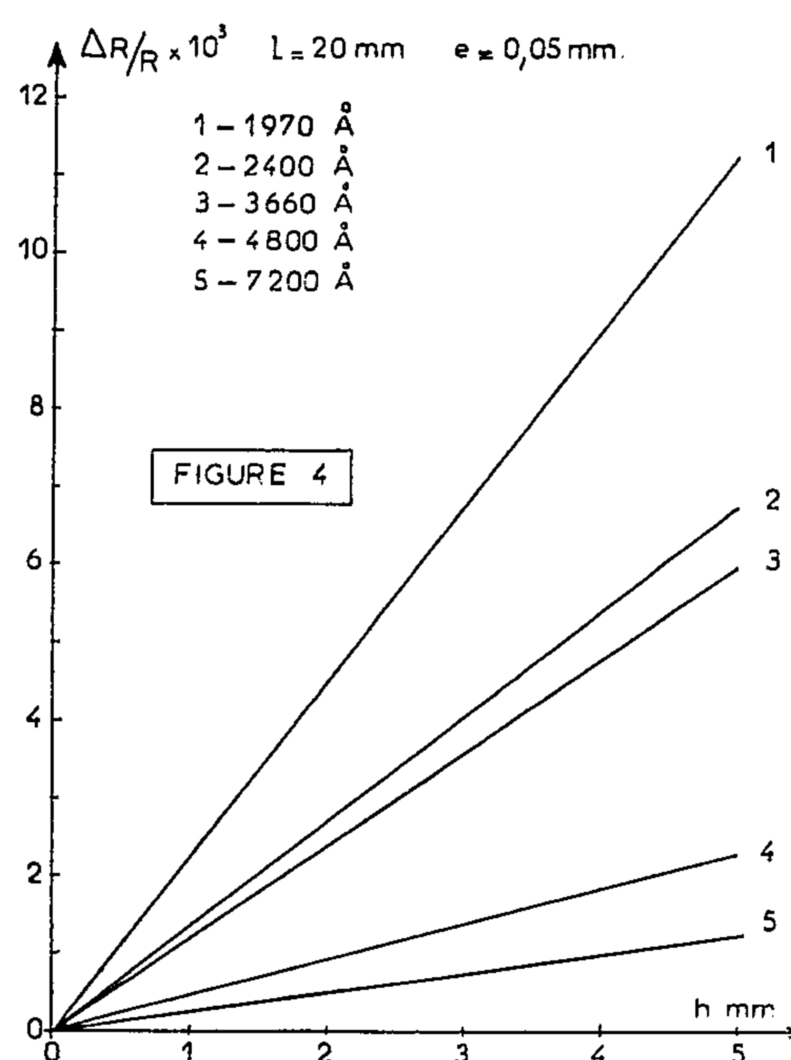


FIGURE 4

Le zéro peut être aisément réalisé à moins de 1 µV près. Ce zéro n'est pas détruit par une variation de l'intensité du courant alimentant les lames; de même toute variation de la température du support entraîne une variation de même sens des tensions existant aux bornes des lames et le zéro persiste.

Par contre, toute déformation du support entraîne des variations ΔR et $\Delta R'$ opposées et fait apparaître aux bornes du pont une tension ΔV. On montre aisément que $\Delta V/V = 1/4\,(\Delta R/R - \Delta R'/R')$, R et R′ étant aussi voisins que possible, il s'ensuit que $\Delta R/R = -\Delta R'/R'$, d'où $\Delta R/R = 2\Delta V/V$. En utilisant pour la mesure de ΔV un amplificateur ultra-sélectif à très faible bruit de fond, la sensibilité en $\Delta R/R$ peut atteindre 10^{-7}.

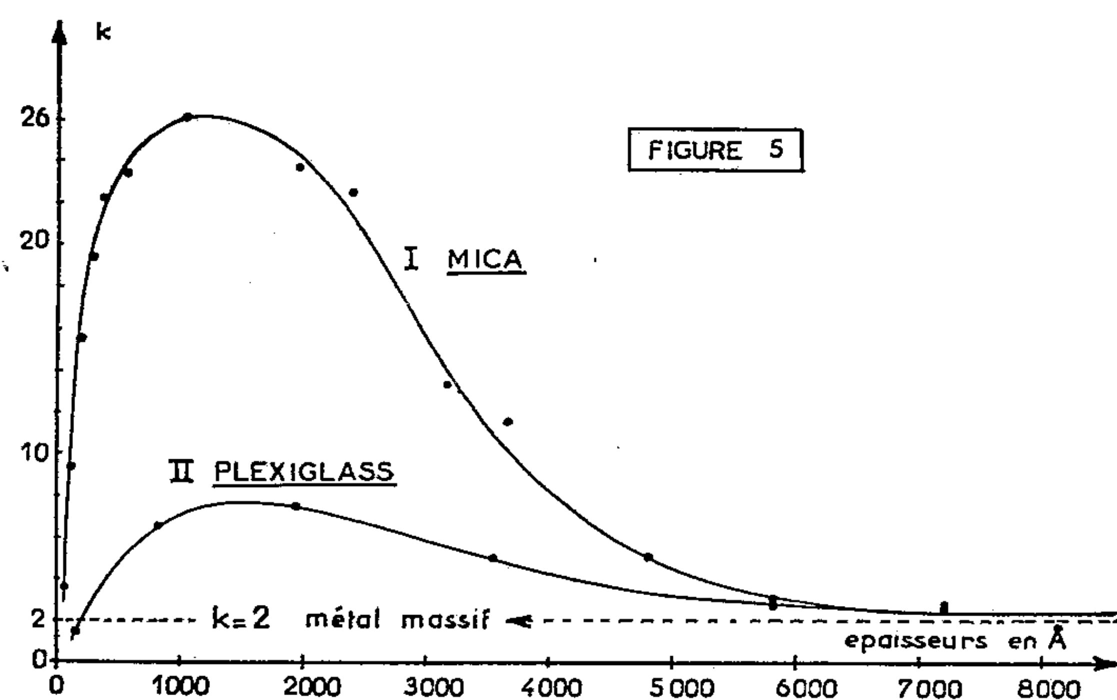
Nous avons vérifié, que dans un très large domaine (flèche h variant de 0 à 5 mm pour une longueur l de 20 mm) les variations relatives de résistance $\Delta R/R$ sont : 1° Proportionnelles à l'épaisseur e de la lame support

ainsi que le montre la figure 2 traduisant nos mesures effectuées sur du mica dont l'épaisseur varie de 0,03 à 0,15 mm.

2° Inversement proportionnelles au carré de la longueur l de la lame.

3° Proportionnelles à h ainsi que le montrent les courbes des figures 3 et 4 où nous avons porté les variations relatives de résistance en fonction de la flèche h, à e et l constants, et pour des couches de bismuth de différentes épaisseurs.

4° Rigoureusement opposées pour des dépôts identiques effectués sur des surfaces de courbures opposées.



Ces résultats permettent d'établir la proportionnalité de $\Delta R/R$ à $\Delta l/l$. Le coefficient de proportionnalité k est représenté figure 5 en fonction de l'épaisseur de la couche de bismuth pour un dépôt effectué sur mica (courbe I) et sur plexiglas (courbe II).

L'allure de ces courbes montre bien qu'il s'agit d'un phénomène caractéristique des couches minces. Après passage par un maximum égal à 26 la valeur de k tend asymptotiquement, lorsque l'épaisseur augmente, vers la valeur 2 qui est celle du métal massif.

La différence entre les valeurs obtenues sur mica et sur plexiglas semble montrer que l'état cristallin du mica détermine une orientation particulière du dépôt de bismuth qui a pour effet d'accentuer le phénomène.

La valeur élevée de k, alliée à l'inertie pratiquement négligeable de tels dépôts permet d'envisager de multiples applications pratiques de ces phénomènes auxquelles on ne pouvait songer avec les jauges de types classiques. Nous avons, utilisant ces résultats, réalisé différents prototypes de capteurs de microdéplacements, capteurs de vibrations, têtes de pick-up phonographique, microphones et microbalance.

(*) Séance du 8 juin 1960.

BALISTIQUE INTÉRIEURE. — *Célérité de propagation et particularités des détonations dans les mélanges stœchiométriques de propane-oxygène-azote.* Note (*) de MM. **Christian Brochet**, **Jacques Brossard** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La célérité de propagation des détonations est fonction d'un grand nombre de paramètres dont certains : la concentration d'un des composants dans le mélange combustible [1], la pression initiale p_f du mélange [2], [3], le diamètre Ø de la charge [4], [5], ont été utilisés pour définir les limites de détonation. Cherchant à préciser ces dernières, nous avons étudié plus spécialement l'influence du diamètre Ø et de la concentration en azote dans les mélanges $C_3H_8 + 5O_2 + ZN_2$ à la pression $p_f = 1$ atm et à la température $T_f = 290^o \pm 2^o$ K.

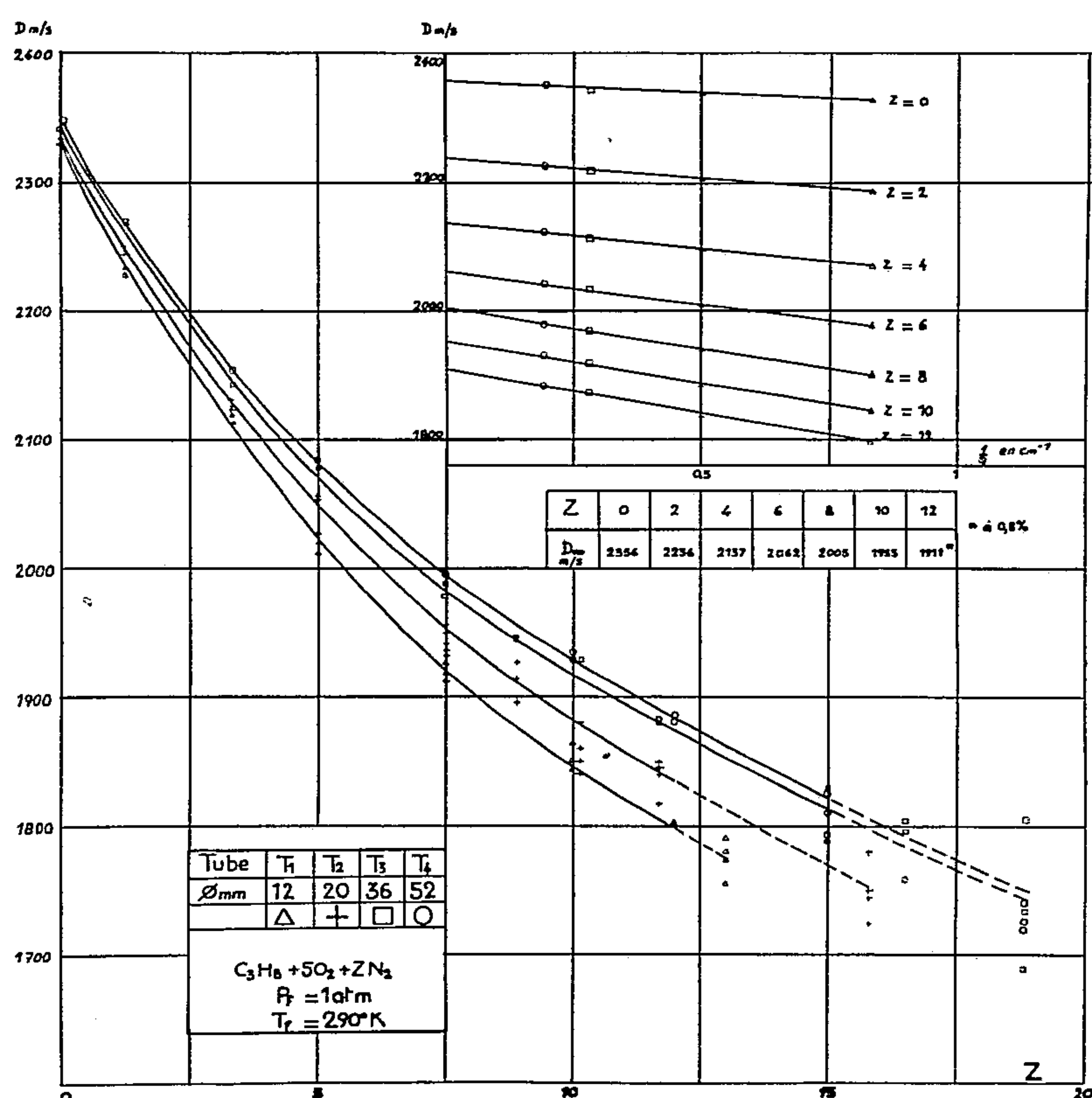
1. Les mélanges $0 \leqq Z \leqq 18{,}8$, ont été préparés en introduisant dans un réservoir chacun des composants (propane à 96 %, oxygène, azote techniques ou air atmosphérique, préalablement desséchés sur SO_4H_2 et P_2O_5) sous des pressions partielles mesurées au moyen de manomètres (à eau pour C_3H_8 et à mercure pour les autres gaz). Le rapport $O_2/C_3H_8 = 5$ a été ainsi réalisé avec une incertitude de l'ordre de 1 à 2 % et Z fixé à ± 0,5 % près. Les observations et les mesures ont été faites à l'aide de deux dispositifs.

Dans le premier, les détonations ont été produites dans quatre tubes T_1, T_2, T_3, T_4 en acier (étiré sans soudure, ayant donc des états de surface interne analogues) de 35 m de long, de diamètres intérieurs respectifs : Ø = 12, 20, 36 et 52 mm, rectilignes et fermés aux deux extrémités pendant les tirs. La célérité D a été mesurée à ± 0,2 % près en repérant le passage du front de combustion au moyen de quatre sondes d'ionisation, reliées deux à deux, à deux chronographes Rochar au 0,125 µs. Chaque couple S_1 et S_2 de ces sondes définissait une base de mesure $b = 500$ mm, le premier S_1 étant toujours placé à 7 m de l'extrémité d'inflammation. Lors des mesures de la célérité locale le second S_2 était déplacé au cours de tirs successifs à partir du premier (vers l'extrémité opposée) par échelons de 1,5 m. Lors des mesures de la célérité moyenne, la base b de ce second couple variait de 1,5 à 20 m.

Dans le second dispositif les détonations se propageaient dans des tubes de 8 à 10 m de long dont un tronçon (1 à 1,5 m) était en pyrex (Ø = 7 à 20 mm). La trace lumineuse de l'onde était enregistrée sur film 20° DIN au moyen d'un tambour Gallus (diamètre 200 mm) tournant à 5 000-7 000 t/mn et muni d'un objectif F : 70/2,1. Dans les deux cas, le remplissage des tubes était assuré par balayage prolongé avec le mélange à étudier et la formation de la détonation obtenue à la suite de l'accélé-

ration (activée par une spirale métallique de 1,5 m de long) d'une déflagration initiée au moyen d'un allumeur Gevelot P.53.

2. La figure résume les résultats de nos mesures de la célérité D dans les quatre tubes T_1 à T_4, ainsi que pour $Z < 12$ les valeurs D_∞ (à 0,2 % près). Pour $Z < 12$, les valeurs de D_∞ n'ont pas pu être obtenues, la dispersion des résultats des mesures dans les tubes T_2 et T_1 devenant trop grande



(supérieure à 2 %). En effet si pour $Z < 3$ dans les quatre tubes, D était constante (à ± 0,2 % près), quelle que soit la distance L parcourue par l'onde depuis S_1 (25 m environ) et la dispersion des mesures, d'un tir à l'autre, inférieure à 0,3 %, pour $Z \sim 5$ à 8 dans les tubes T_2 et T_1, et pour $Z \sim 12$ à 15 dans les tubes T_4 et T_3, la célérité D variait avec L. Elle accusait d'abord une diminution régulière (de l'ordre de 2 % environ après un parcours de 25 m dans le tube T_1 et pour $Z = 5 - 6$, par exemple), puis pour des valeurs de Z plus élevées $Z < Z^*$ ($Z^* \sim 7 - 8$ dans le tube T_1 et, $Z^* \sim 13\text{-}15$ dans le tube T_4) elle devenait, déjà après un parcours bien plus court, beaucoup plus grande et était suivie d'un accroissement rapide jusqu'à une valeur D_M maximale, puis d'une nouvelle diminution jusqu'à D_m, le phénomène se répétant ensuite jusqu'à ce que l'onde atteigne l'extrémité du tube (pour $Z = 11,7$, dans le tube T_2, D diminuait de 1835 m/s à $D_m = 980$ m/s sur un parcours de 4 m environ, puis aug-

mentait à $D_M = 1860$ m/s sur 1,5 m et ainsi de suite tous les 5-6 m environ). Le nombre de ces variations successives de D augmentait lorsque Z était accru ou Ø diminué et le phénomène cessait lorsque la transformation de la déflagration en détonation ne se produisait plus, c'est-à-dire pour $Z \sim 14$ dans le tube T_1, $Z \sim 17$ dans le tube T_2 et $Z \sim 19$ dans le tube T_3.

Il est à noter que l'existence de ce phénomène avait été déjà signalée (5) dans le cas de mélanges H_2/O_2, mais lorsque la détonation de ces mélanges était produite au moyen d'ondes de choc puissantes et non par accélération d'une déflagration.

3. Les enregistrements sur film nous ont permis de constater que les variations précédentes de la célérité D sont liées à l'apparition de stries et des ondulations du front de l'onde. Pour $Z < 3$ c'est-à-dire tant que la détonation est stable (D indépendant de la distance L parcourue) on ne décèle pas de stries; celles-ci n'apparaissent que pour des valeurs de Z (fonction de Ø) plus grandes en même temps que D devient fonction de L. Au début, ces stries, ainsi que les ondulations du front sont irrégulières, mais peu à peu leur fréquence devient constante et pour des valeurs de Z un peu inférieures à Z^*, la détonation devient nettement du type « hélicoïdal » (6). Pour $Z > Z^*$ c'est-à-dire dans le cas des ondes franchement instables, les enregistrements de la phase de l'évolution de D à D_m puis à D_M ont un aspect analogue à ceux de la phase de transformation d'une déflagration en détonation.

Notons enfin que des oscillogrammes du courant d'ionisation (7) d'une part et des enregistrements strioscopiques (8) d'autre part de ces ondes franchement instables, montrent que pour des valeurs de $D \sim D_m$, l'onde de choc et l'onde de combustion sont nettement dissociées, la première progressant avec une célérité $D_c < D_m$. Ces deux ondes sont par contre de nouveau indiscernables l'une de l'autre, comme dans le cas d'une détonation stable, lorsque la célérité D redevient égale à D_M. La distance sur laquelle s'opère cette destruction et reformation périodique diminue pour cesser définitivement lorsqu'on a atteint la limite de formation de la détonation.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) P. LAFFITTE, *Science of Petroleum*, 4, Oxford, 1938.

(2) M. RIVIN, R. BRESKER et A. SOKOLIK, *Acta Physico-Chim. U.R.S.S.*, 7, 1937, p. 749.

(3) W. E. GORDON, A. J. MOORADIAN et S. A. HARPER, *VIIth Symposium on Combustion*, Butherworths, London, 1959.

(4) S. M. KOGARKO et J. B. ZELDOVITCH, *Doklady Ak. Nauk U.R.S.S.*, 63, 1948, p. 553.

(5) N. MANSON, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 586.

(6) N. MANSON, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 46.

(7) J. BROSSARD, *Thèse Ing. Docteur*, Poitiers, juillet 1959.

(8) CH. BROCHET, *Thèse 3e cycle Thermodynamique*, Poitiers, novembre 1959.

(*Laboratoire de Thermodynamique de l'Université de Poitiers.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Spectre de la supernova* 1960, *dans N. G. C.* 4496. Note (*) de Mlle **Marie Bloch**, MM. **Daniel Chalonge** et **Jean Dufay**, présentée par M. André Danjon.

Le spectre, constitué par de larges bandes brillantes, est caractéristique d'une supernova du type I, peu après son maximum d'éclat. Les longueurs d'onde des maximums et des minimums les mieux définis coïncident à quelques angströms près avec celles qui ont été mesurées dans le spectre de la supernova de 1937, dans I. C. 4182.

Le spectre de la supernova, de magnitude photographique voisine de 10,8, découverte par Humason [1] dans la galaxie double N. G. C. 4496, a été photographié à l'Observatoire de Haute-Provence :

1° de 3 100 à 6 300 Å avec le spectrographe à deux prismes de quartz et chassis oscillant de Chalonge, monté au foyer Cassegrain du télescope de 81 cm (dispersion 220 Å/mm à H_γ);

2° de 3 600 à 5 000 Å et de 3 800 à 6 900 Å avec le spectrographe C à un prisme de flint, au foyer Newton du télescope de 120 cm (76 Å/mm à H_γ, 335 Å/mm à H_α);

3° de 3 500 à 5 000 Å avec la chambre I (39 Å/mm) du spectrographe à réseau [2], au foyer coudé du télescope de 193 cm (avec la collaboration de M. Spite).

Treize clichés ont été obtenus au total du 21 avril au 10 mai. Pendant cette période le spectre semble avoir peu varié. Constitué par de larges bandes brillantes, séparées par des minimums plus ou moins profonds, il est tout à fait caractéristique d'une supernova du type I [3] quelques jours ou quelques semaines au plus après son maximum d'éclat. Les enregistrements microphotométriques des clichés obtenus avec les spectrographes à prismes (*fig.* 1) ressemblent en effet étroitement à ceux de la supernova 1937, dans I. C. 4182, reproduits par D. M. Popper [4] et par R. Minkowski [5], d'après les clichés pris entre le 30 août et le 5 septembre 1937 (maximum le 22 août). Le spectrographe à réseau (*fig.* 2) donne toutefois, de l'intensité relative des bandes, une image plus voisine de la réalité [6].

La bande comprise entre 3 500 et 3 700 Å, observée déjà par Popper dans I. C. 4182, est la dernière émission que nous avons photographiée vers l'ultraviolet, malgré l'emploi d'un spectrographe de quartz. D'autre part, une longue pose, faite avec le spectrographe à prisme de flint sur plaque Eastman 1 N hypersensibilisée, n'a montré aucune bande au-delà de 7 000 Å. L'émission est donc faible dans le proche infrarouge.

Les maximums et les minimums les mieux définis coïncident à quelques angströms près avec ceux qui ont été mesurés dans I. C. 4182. Un tel accord numérique est *a priori* surprenant. Il exige en effet, non seulement l'identité

des spectres d'émission des deux supernovæ, mais encore l'égalité approximative des vitesses de récession des deux galaxies (à quelques centaines de kilomètres par seconde près), vitesses qui ne semblent pas connues.

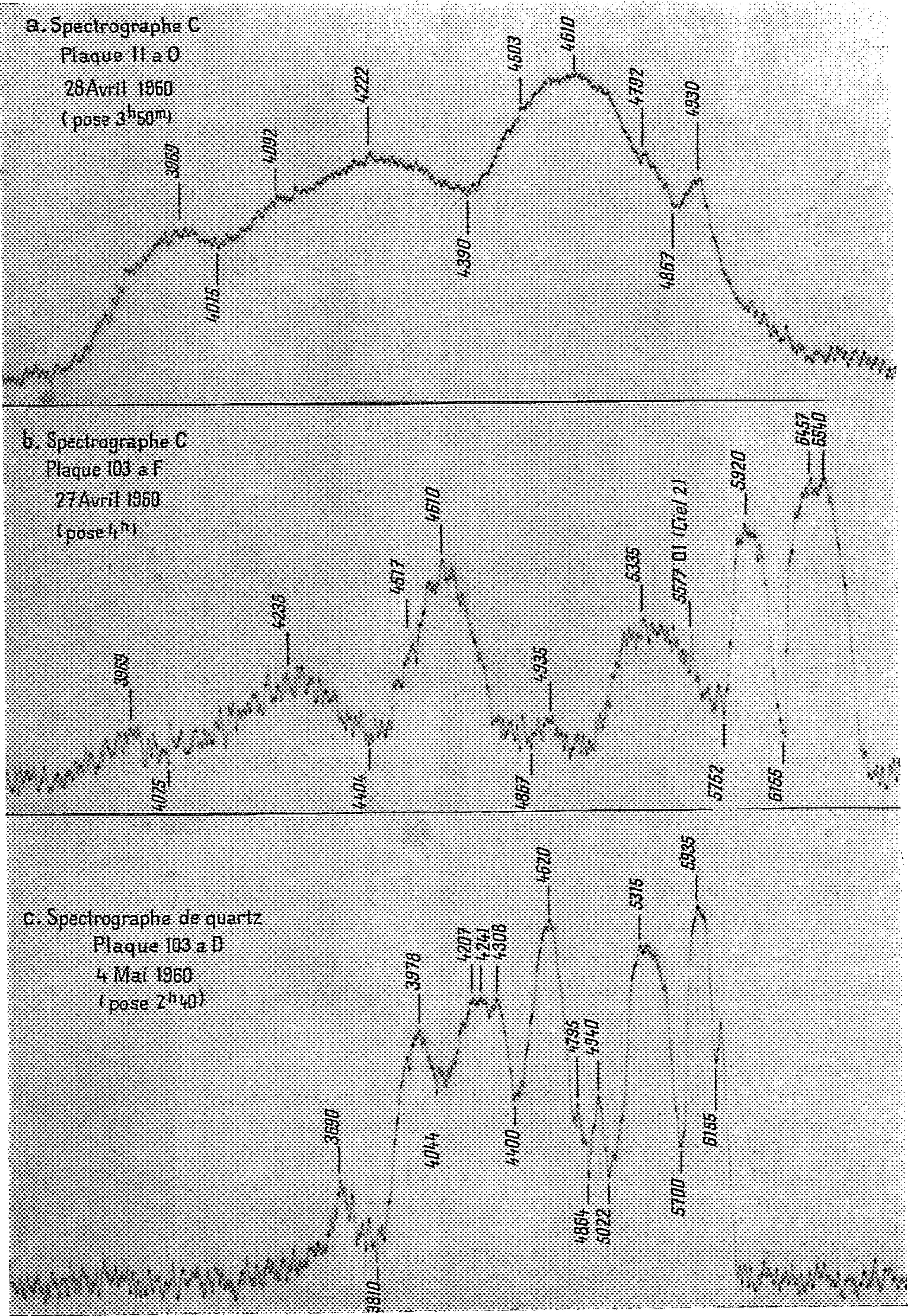


Fig. 1.

N. G. C. 4496 appartient à l'amas *Virgo*, où la vitesse de récession moyenne est + 1 240 km/s, avec une dispersion d'environ ± 600 km/s. Sa magnitude photographique globale, évaluée à 12 dans le catalogue Shapley-Ames ([7]) est 11,5 d'après les mesures de J. H. Bigay ([8]). Mais il s'agit de l'ensemble des deux galaxies proches. Une photographie prise par J. H. Bigay au télescope de 120 cm montre que la supernova se trouve dans la région externe de la composante la plus brillante (type SBc), à laquelle B. Vorontzov-Velyaminov ([9]) attribue la magnitude photographique 12. D'après la relation vitesse-magnitude de Hubble, sa vitesse de récession serait de l'ordre de + 800 km/s.

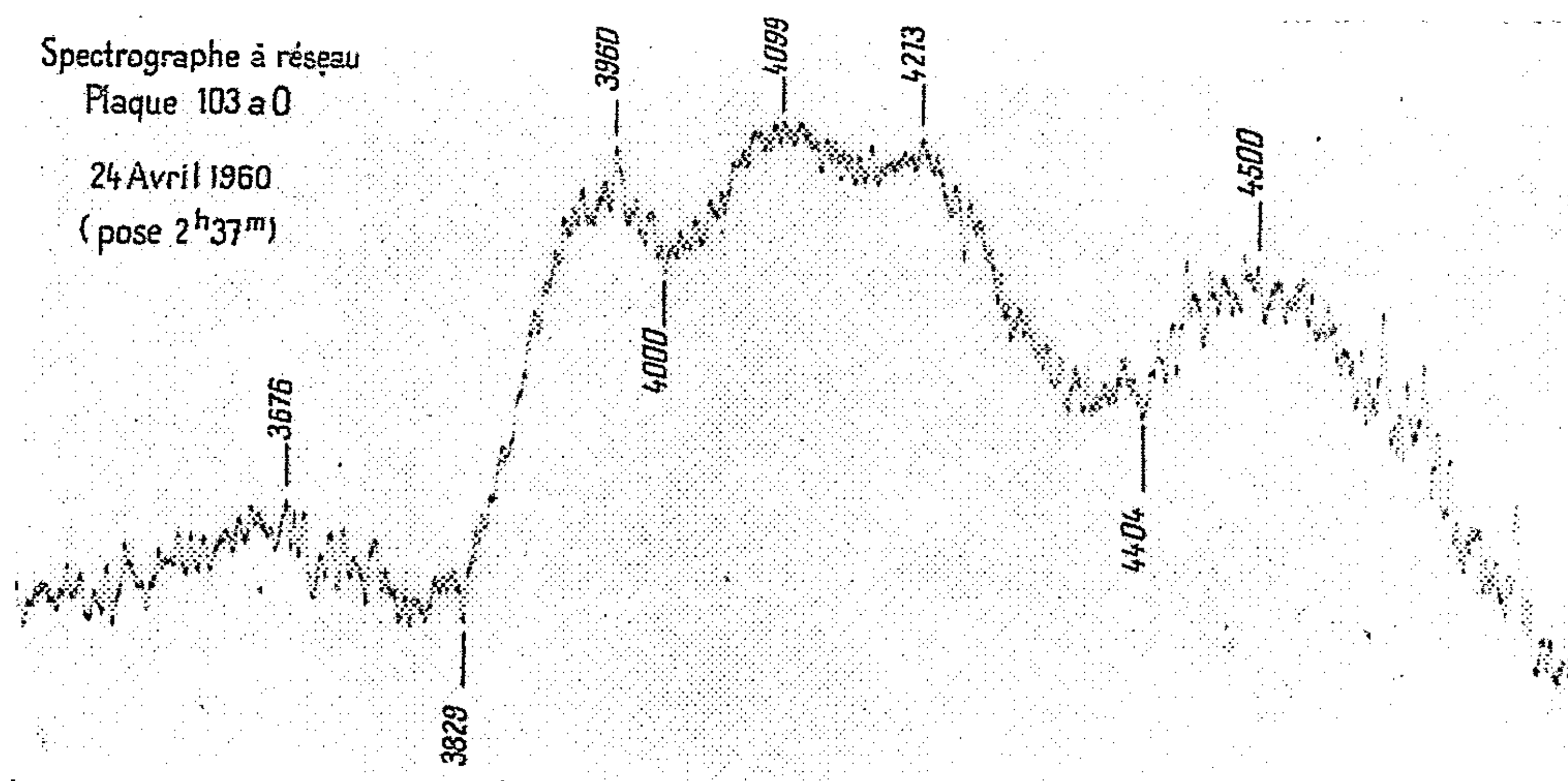


Fig. 2.

I. C. 4182 appartient à l'amas *Ursa Major I*, beaucoup plus éloigné, où les vitesses de récession sont généralement bien plus grandes. Mais Humason ([4]) a fait observer qu'il s'agissait d'une galaxie naine et il estime que sa vitesse radiale doit être inférieure à + 1 500 km/s et plus probablement voisine de + 500 km/s. L'égalité approximative des vitesses de récession des deux galaxies apparaît donc plausible.

(*) Séance du 30 mai 1960.

([1]) Télégramme du Bureau Central des télégrammes astronomiques, reçu le 21 avril 1960 et Circulaire de l'Union Astronomique Internationale, n° 1721, 23 avril.

([2]) Ch. Fehrenbach, *Journal des Observateurs*, 43, 1960, p. 85.

([3]) R. Minkowski, *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 53, 1941, p. 224.

([4]) *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 49, 1937, p. 283.

([5]) *Astrophys. J.*, 89, 1939, p. 156.

([6]) L'étude spectrophotométrique sera effectuée sur les clichés obtenus avec le spectrographe de quartz, étalonnés photométriquement.

([7]) *Annals Harvard College Observatory*, 88, 1932, p. 2.

([8]) *Ann. Astrophys.*, 14, 1951, p. 319.

([9]) *Atlas and Catalogue of interacting Galaxies*, Part I, Institut Sternberg, Moscou, 1959.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les applications de la réflexion totale dans les milieux en mouvement.* Note (*) de M. **André Metz**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a donné dans de précédentes études [1], la théorie de la réfraction et de la réflexion totale due au mouvement relatif des milieux de propagation.

Les phénomènes en question, liés essentiellement au rapport des vitesses de translation des milieux et de propagation des ondes dans ces milieux, ont une importance pratique non négligeable, du fait que la vitesse des ondes considérées est d'un ordre de grandeur (340 m/s dans l'air, 1435 m dans l'eau) qui n'est pas très éloigné de celui de la vitesse des milieux (pour l'eau les courants de 5 m/s ne sont pas rares; pour l'air, les vents « assez forts » sont de 10 à 12 m/s, et les « ouragans » de plus de 30 m).

Il y a donc souvent déviation des ondes dans l'air, et la « réflexion totale », donc l'extinction complète de l'audition au-delà de la surface de séparation de couches d'air en mouvement les unes par rapport aux autres, est un cas certainement assez fréquent.

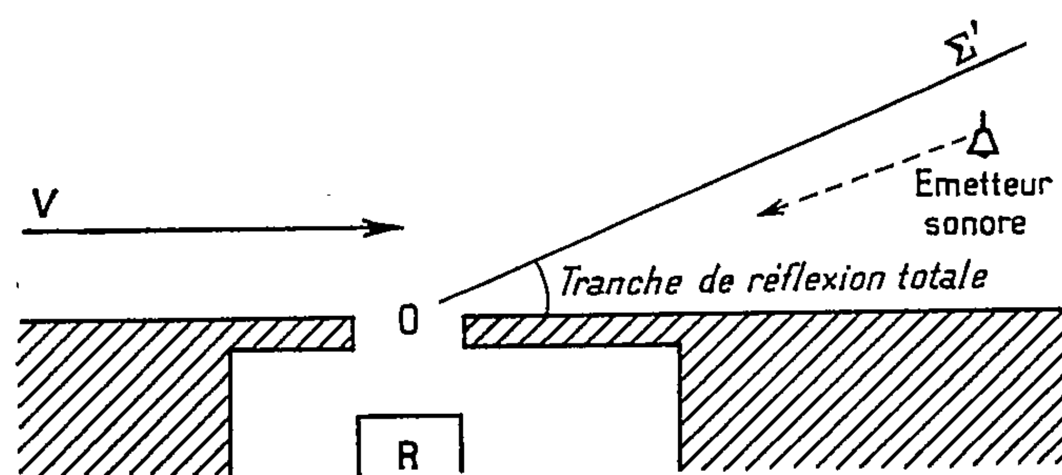


Fig. 1.

Considérons par exemple un laboratoire (*fig.* 1) où l'air est calme, et où les bruits de l'extérieur arrivent par une ouverture O relativement petite (les parois — en particulier le mur percé en O — sont supposés insonores). Si l'air extérieur est animé d'une vitesse appréciable parallèlement au mur du laboratoire, il y a une « tranche de réflexion totale » entre ce mur et la surface limite de réflexion totale Σ correspondant au point d'incidence O, et les sons émis d'un point de cette tranche sont inaudibles d'un récepteur R situé dans le laboratoire.

On a étudié antérieurement [1] la surface limite de réflexion totale Σ dans le système de référence K lié au milieu des ondes incidentes (c'est-à-dire l'air extérieur). Il s'agit ici du système de référence K′ (air du laboratoire), par rapport auquel le récepteur, le point O et même les émetteurs sonores sont immobiles.

Soit donc (*fig.* 2) (la figure est faite dans le milieu K′ dans le plan d'incidence) une onde sonore AB à l'instant zéro dans le milieu K en mouvement par rapport au milieu K′ (A étant un point de la surface de séparation S, et B un point tel que la normale BD est égale à c, vitesse des ondes dans le milieu K).

Au bout de l'unité de temps, le point D est venu en O tel que $DO = v$, composante de la vitesse dans le plan d'incidence; l'onde passe par le point O et est tangente en E au cercle ayant pour centre A et pour rayon c', vitesse des ondes dans le milieu K′. Il y a réflexion totale si cette construction

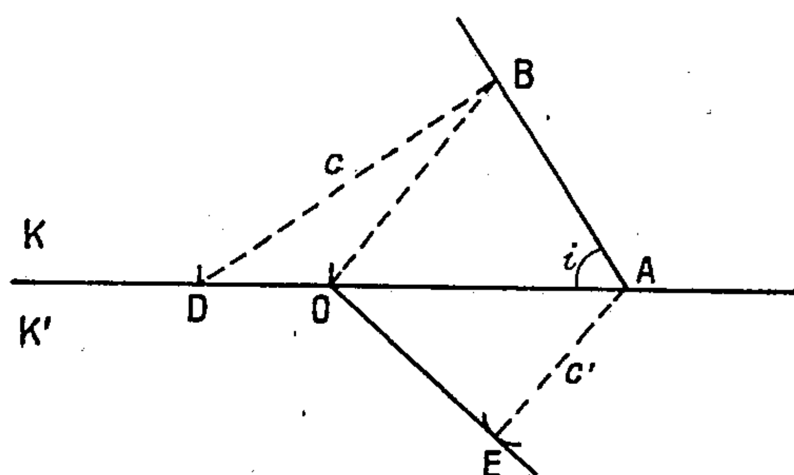


Fig. 2.

n'est pas possible, c'est-à-dire si $OA < c'$ ou $c/\sin i < v + c'$. Pour $c/\sin i = v + c'$, on a la *limite de la réflexion totale.* La direction BD correspondante est la direction limite d'un « rayon sonore » (ligne droite provenant d'une source sonore) dans le système de référence K. La direction BO est la limite dans le système K′.

En appelant μ l'angle ADB, on a

$$\cos\mu = \sin i = \frac{c}{v + c'}, \qquad \text{d'où} \qquad \operatorname{tg}\mu = \frac{\sqrt{(v + c')^2 - c^2}}{c}.$$

Soit μ' l'angle AOB, on a

$$\operatorname{tg}\mu' = \frac{c\sqrt{(c' + v)^2 - c^2}}{c^2 - vc' - v^2}.$$

Dans le cas présent, puisqu'il s'agit de l'air (en K comme en K′) $c = c'$, et la formule se simplifie et devient

$$\operatorname{tg}\mu' = \frac{c\sqrt{2vc + v^2}}{c^2 - cv - v^2} \qquad \text{ou} \qquad \operatorname{tg}\mu' = \frac{\sqrt{2\dfrac{v}{c} + \dfrac{v^2}{c^2}}}{1 - \dfrac{v}{c} - \dfrac{v^2}{c^2}}.$$

On a dit que v est la composante de la vitesse de K′ dans le plan d'incidence. Si V est la grandeur de cette vitesse, et θ son angle avec ce plan, on a

$$v = V\cos\theta \qquad \text{et} \qquad \operatorname{tg}\mu' = \frac{\sqrt{2\dfrac{V}{c}\cos\theta + \dfrac{V^2}{c^2}\cos^2\theta}}{1 - \dfrac{V}{c}\cos\theta - \dfrac{V^2}{c^2}\cos^2\theta}.$$

L'ensemble de ces droites pour toutes les valeurs de θ forme une surface (*cône*) Σ' qui est la limite extérieure de la réflexion totale, notée par rapport au système K'.

Cette surface est symétrique par rapport au plan P_0 (le plan d'incidence parallèle à la vitesse V, et pour lequel $\theta = 0$). Elle coupe la surface de séparation S des milieux K et K' (qui est sensiblement le plan du mur) suivant une perpendiculaire en O au plan P_0. Elle est tangente, le long de la droite OB_0, au plan Q passant par cette droite et perpendiculaire à P_0. Lorsque θ croît à partir de O, elle s'élève légèrement au-dessus du plan Q, de sorte que la *tranche de réflexion totale* est nettement plus vaste que le dièdre $\widehat{QS}$ (elle est « gonflée » en dehors du plan P_0).

Le calcul montre que, pour un vent de 3 à 4 m (légère brise) pour lequel $V/c = 1/100$, l'angle μ' est d'environ 0,15 rad, c'est-à-dire plus de 8°.

Si le vent souffle « en ouragan », V/c peut dépasser 1/10 et cet angle pourra être de plus de 25°.

Plus les sources sonores sont proches de la surface de séparation, plus la distance à partir de laquelle leur son disparaît pour tout récepteur situé en air calme, est courte : ainsi, par « légère brise », un émetteur de sons situé à 1 m de cette surface et à 7 m de l'ouverture O est déjà dans l'angle mort et n'est plus entendu dans le laboratoire.

Si l'on remarque que l'oreille humaine constitue (en mettant à part la conduction osseuse, qui est toujours plus faible), un laboratoire de ce genre, on s'explique facilement la disparition complète de certains sons « emportés par le vent », disparition qui a intrigué si longtemps les physiciens.

On sait d'ailleurs que tout vent d'une certaine importance est accompagné d'irrégularités, de « remous », de « tourbillons », etc. c'est-à-dire que l'atmosphère se divise en couches ayant des mouvements très différents les uns des autres; il y a donc à chaque surface de séparation des phénomènes de déviation des ondes et de réflexion totale qui compliquent les phénomènes et rendent plus probables les extinctions de sons pour des récepteurs relativement proches.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) A. Metz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1615; 250, 1960, p. 3591 et 3792.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Relation entre les paramètres du potentiel singlet pair de Gammel et Thaler.* Note (*) de M. **Michel Fabre de la Ripelle**, présentée par M. Louis de Broglie.

La relation générale donnant le déphasage η_l en fonction de l'onde radiale R_l de diffusion d'une particule par un potentiel central $V(r)$ est donné par

$$\operatorname{tg}\eta_l = -k\int_0^{+\infty} j_l(kr)\,U(r)\,R_l(r)\,r^2\,dr,$$

où $U(r) = (2M/\hbar^2)\,V(r)$; M, masse réduite, et où $R_l(r)$ possède la forme asymptotique

$$R_l(r) \sim j_l(kr) - \operatorname{tg}\eta_l\, n_l(kr),$$

j_l et n_l étant respectivement des fonctions sphériques de Bessel et de Neuman. Si $V(r)$ est un potentiel dépendant de paramètres α, on peut les ajuster de manière à vérifier des expériences de diffusion à faible énergie, la valeur de η_0 doit alors rester constante lorsqu'on les fait varier. Il en résulte que pour des variations de α on doit avoir

$$\lim_{k\to 0}\int_0^{+\infty} j_0(kr)\,V(r)\,R_0(r)\,r^2\,dr = \text{Cte}.$$

Le potentiel nucléaire singlet possède une longueur de diffusion négative correspondant au fait qu'il n'existe pas d'état lié du système neutron-neutron.

Utilisant alors un potentiel du type de Yukawa avec cœur dur (cas du potentiel de Gammel et Thaler) on obtient une fonction d'onde acceptable $R_0(r)$ pour une énergie nulle en prenant

$$R_0(r) = \lim_{k\to 0}\left[j_0(kr) - \frac{j_0(ka)}{n_0(ka)}\,n_0(kr)\right] = 1 - \frac{a}{r} \qquad \text{pour} \quad r \geqq a$$

et nulle pour $r < a$ rayon du cœur dur. On obtient alors

$$\frac{V}{\mu}\int_a^{+\infty}\frac{e^{-\mu r}}{r}\left(1 - \frac{a}{r}\right)r^2\,dr = \frac{V}{\mu^3}\,e^{-\mu a} = \text{Cte},$$

V étant la profondeur et μ^{-1} la portée du potentiel de Yukawa.

a.	μ.	V_{np}.	V_{pp}.	$\frac{V_{np}}{\mu^3}e^{-\mu a}$.	$\frac{V_{pp}'}{\mu^3}e^{-\mu a}$.
0,1.......	0,97	78,9	77,24	78,4	76,8
0,2.......	1,10	131,7	128,8	79,4	77,6
0,3.......	1,26	232,5	227,4	79,6	77,8
0,4.......	1,45	434,8	425,5	79,8	78,1
0,5.......	1,70	914,6	896,6	79,5	78,0
0,6.......	2,00	2117	2078	79,7	78,2
0,8.......	3,00	23590	23207	79,2	77,9
0,9.......	3,28		55317		81,8

Les valeurs de Gammel et Thaler [1] sont données dans le tableau ci-dessus où V_{np} et V_{pp} sont respectivement les profondeurs des potentiels singlet-pair neutron-proton et proton-proton.

On vérifie que l'approximation est acceptable. Elle n'est plus valable pour le potentiel triplet pair, l'existence d'un état lié (deutéron) conduisant à une longueur de diffusion positive, et à l'annulation de la fonction radiale, d'une part, à la surface du cœur dur, d'autre part, pour la longueur de diffusion.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) GAMMEL et THALER, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 311.

DIÉLECTRIQUES. — *Influence de l'eau sur la conductibilité des liquides diélectriques.* Note (*) de M. **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

Les échangeurs d'ions sont applicables à la désionisation des liquides organiques, et particulièrement de ceux qui, en raison de leur grande constante diélectrique, possèdent habituellement une conductibilité beaucoup plus élevée que la valeur limite à l'état pur [1].

L'efficacité d'un échangeur d'ions est caractérisée par un facteur d'échange qui est le quotient des rapports de concentrations ioniques dans la solution et dans l'échangeur, lors de l'équilibre. Par exemple, si les ions échangés sont H et Na, on aura par définition

$$K_H^{Na} = \left(\frac{C_H}{C_{Na}}\right)_{sol} : \left(\frac{C_H}{C_{Na}}\right)_{ech}.$$

Selon le degré de réticulation de l'échangeur, K varie, pour l'exemple indiqué, de 1 à 10; comme on se sert naturellement d'échangeurs fortement régénérés et que la quantité d'ions à éliminer est minime par rapport à la capacité de l'échangeur, le rapport C_H/C_{Na} dans l'échangeur est grand (~ 10). Donc le rapport des concentrations C_H/C_{Na} à l'équilibre, dans le liquide, est toujours grand, de l'ordre de 10 à 100; l'échange des divers cations contre des ions H est presque total. Il en est de même pour l'échange des anions contre des OH. Comme on opère en colonne, et que l'équilibre se déplace très rapidement quand on parcourt la colonne, on doit s'attendre à ce que la désionisation soit totale pour un liquide coulant lentement sur une colonne de forte capacité complètement régénérée, et contenant un mélange de résines acide et basique.

Cette prévision est parfaitement vérifiée pour l'eau, qu'on peut obtenir aisément avec la résistivité limite de 25 MΩ.cm à 20° C.

Dans le cas des liquides organiques, il est probable que les ordres de grandeur précédents restent valables, et que, si rien ne s'y oppose, la désionisation pourra être parfaite, même pour des liquides beaucoup moins ionisés que l'eau.

Mais, il y a une différence radicale entre la désionisation de l'eau et celle des autres liquides. L'échange ionique donne des ions H et OH, donc de l'eau; par ailleurs l'eau est une impureté universelle, dont il est impossible de se débarrasser totalement. On doit se demander si cette eau parasite, elle-même ionisée, n'est pas un facteur de limitation.

L'eau engendrée par l'opération de désionisation est négligeable par rapport à l'eau déjà contenue dans le liquide et surtout dans l'échangeur. En effet, les liquides organiques ont rarement dans leur état habituel de pollution une résistivité inférieure à $10^7\,\Omega$.cm; à viscosité comparable à

celle de l'eau, la concentration des ions parasites y est comparable à celle des ions naturels de l'eau pure. La désionisation donnera donc environ 10^{-7} mole d'eau supplémentaire par litre, soit une concentration en masses de l'ordre de 10^{-9}. Même en admettant que la désionisation soit répétée 100 fois dans le cours d'une longue période de temps, puisque le liquide se pollue très aisément, la concentration résultante d'eau serait de $0,1.10^{-6}$, absolument insignifiante devant la concentration habituelle de l'eau dans les liquides, qu'il est difficile d'abaisser au-dessous de 10.10^{-6} dans les liquides fortement polaires. En fait, dans les expériences de désionisation par échangeurs organiques, les concentrations d'eau sont beaucoup plus élevées, parce que l'échangeur contient une forte proportion d'eau qu'il est impossible de lui enlever au préalable. Dans les expériences faites jusqu'ici, les liquides contenaient de 0,05 à 5 % d'eau, selon les mesures faites par la méthode de Karl Fischer. Il convient donc de tenter une évaluation, fût-elle grossière, de la conductibilité due à cette eau parasite.

Une première idée consiste à appliquer la loi d'action de masse à la dissociation de l'eau. En supposant que la mobilité des ions soit, en gros, la même dans le liquide et dans l'eau, on obtient comme ordres de grandeur de la résistivité du mélange parfaitement désionisé en fonction de la concentration d'eau :

100 %	1 %	100.10^{-6}	1.10^{-6}
10^7	10^8	10^9	$10^{10}\,\Omega.\text{cm}$

On voit donc que, pour les concentrations d'eau habituelles, la résistivité ne devrait pas dépasser de beaucoup $10^8\,\Omega.\text{cm}$, et qu'il serait impossible d'atteindre 10^{10}.

Cette estimation est trop pessimiste. Il est impensable que la dissociation de l'eau ne dépende pas du solvant, et, en particulier, qu'elle ne soit pas beaucoup plus faible dans un liquide de constante diélectrique très inférieure à 80. De fait, il est aisé d'obtenir de l'acétone hydratée à 1 % ayant une résistivité supérieure à 10^9 et même $10^{10}\,\Omega.\text{cm}$, ce qui prouve que la dissociation de l'eau dans l'acétone est très inférieure aux prévisions précédentes, d'autant plus que la viscosité de l'acétone n'est que le tiers de celle de l'eau.

On peut alors examiner la question d'un autre point de vue extrême en supposant que la dissociation de l'eau ne dépende que du solvant. Une évaluation grossière est possible en reprenant pour l'énergie utilisable de dissociation l'expression

$$A = U_0 + 2\frac{e^2\mathcal{N}}{\varepsilon r_0},$$

où $r_0 \sim 1$ Å, e est la charge ionique, U_0 une constante, $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro, ε la constante diélectrique du solvant. $\log K = -A/RT$ comme $\log K = -16$ (²) pour l'eau dans l'eau, cela fixe U_0, et il vient $\log K = -10 - 480/\varepsilon$.

Dans l'acétone ($\varepsilon = 21$) — log K différerait par $23 - 6 = 17$ de sa valeur dans l'eau; la dissociation serait $10^{8,5}$ plus faible, c'est-à-dire que pour 1 % d'eau, la résistivité devrait atteindre $10^{16}\,\Omega$.cm si l'acétone n'était pas dissociée elle-même. De même, dans l'alcool éthylique ($\varepsilon = 24$), la dissociation de l'eau serait 10^7 fois plus faible et 1 % donnerait $10^{15}\,\Omega$.cm. Dans l'éther ($\varepsilon = 4,5$) $\log K = -116$, la dissociation de l'eau serait absolument insensible.

L'expérience ne confirme pas non plus ces prévisions. La résistivité de l'alcool passe de 3.10^9 à $10^{10}\,\Omega$.cm quand l'hydratation est réduite de quelques centièmes à 1/1000e; de même, une déshydratation poussée de l'acétone permet d'atteindre $10^{11}\,\Omega$.cm. L'influence de l'eau est également certaine dans l'éther, la conductivité due à quelques millièmes d'eau étant de l'ordre de $10^{-13}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Bien que les résultats expérimentaux sur les liquides désionisés ne donnent que des valeurs minimales des résistivités, il y a lieu de penser que ces valeurs ne sont pas éloignées de celles répondant au liquide idéalement pur en l'absence de dissolution ou de réaction chimique anormale de l'échangeur. Non seulement dans le cas banal de l'eau, mais aussi pour l'alcool éthylique, il paraît prouvé que la désionisation peut être quasi parfaite.

Dans ces conditions, il est manifeste que la constante de dissociation précédemment évaluée est beaucoup trop faible et que notre deuxième hypothèse est également inexacte.

L'énergie de dissociation est visiblement intermédiaire entre les valeurs correspondant à l'eau pure et au solvant pur, même si la concentration de l'eau est très petite. On peut l'expliquer en remarquant que dans le champ électrique des ions, la solution ne peut rester homogène. L'eau doit se rassembler autour des ions tant qu'il en résulte une diminution d'énergie électrique supérieure à l'augmentation d'énergie osmotique. A l'équilibre, l'ion est entouré d'une atmosphère d'eau pure et de solution concentrée, et son énergie totale est beaucoup plus petite que dans le solvant pur, tout en restant supérieure à ce qu'elle serait dans l'eau pure.

Nous développerons la théorie de ce phénomène dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 654.

(2) La constante de dissociation est rapportée à la concentration en moles par litre.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Traînage magnétique de diffusion dans le fer pur irradié aux neutrons.* Note (*) de MM. **Pierre Moser**, **Daniel Dautreppe** et **Pierre Brissonneau**, transmise par M. Louis Néel.

Le traînage magnétique de diffusion a permis de révéler des défauts dont l'énergie d'activation est de 1,2 eV, après une irradiation en pile à la température ordinaire et des défauts diffusant vers 90° K avec une énergie d'activation de 0,3 eV après une irradiation à 78° K.

Des anneaux de fer pur de 0,1 mm d'épaisseur constituant le noyau d'un tore à deux enroulements en fil d'aluminium oxydé ont été irradiés dans la pile piscine « Mélusine ». Ce fer d'origine Johnson Matthey, traité par nous sous hydrogène très pur, ne présentait aucune bande de traînage magnétique de diffusion entre 78° K et 400° C.

Après une irradiation, à température ordinaire, de $1,7.10^{18}$ nvt (rapides) une bande de traînage très nette est apparue entre 25 et 100° C (*fig.* 1). L'énergie d'activation pour la diffusion des défauts observés est de 1,2 eV $\pm$ 0,1.

Des mesures de résistance électrique effectuées sur des échantillons identiques irradiés dans les mêmes conditions (¹) indiquent qu'au maximum 40 % des défauts produits à température ordinaire sont responsables du traînage.

Après une irradiation à 78° K (²) de $2,4.10^{17}$ nvt (rapides), nous avons obtenu une première bande très nette entre 80 et 100° K (*fig.* 2), donnant une énergie d'activation de 0,3 eV $\pm$ 0,05, suivie d'une deuxième bande moins importante donnant une énergie d'activation de l'ordre de 0,6 eV. On ne trouve aucune bande nette au-dessus de 300° K.

Sur un dernier tore irradié à 78° K avec 4.10^{18} nvt (rapides) nous avons enregistré la première bande basse température jusqu'à 100° K (*fig.* 3). Nous avons effectué ensuite un recuit de 31 h à 104° K. Nous constatons alors un déplacement de la bande, correspondant à une augmentation de l'énergie d'activation de 0,07 eV.

D'autres expériences sont en cours sur le nickel et le cobalt.

L'explication de ces phénomènes n'est pas immédiate et nécessitera d'autres expériences complémentaires dont certaines sont en cours. On peut toutefois faire les remarques suivantes :

Les défauts susceptibles de produire du traînage magnétique de diffusion doivent présenter une structure géométrique telle qu'un couplage entre ces défauts et l'aimantation existe. Par exemple, si des lacunes simples ne peuvent en principe produire du traînage, des bilacunes, des lacunes piégées par des impuretés, des interstitiels, des paires d'interstitiels, des interstitiels piégés par des impuretés peuvent le faire. En se référant à ces types de défauts les plus simples, on peut attribuer la bande

de la figure 1, à des bilacunes ou à des lacunes piégées par des impuretés. L'application de la théorie de Néel ([3]) permet de prévoir pour ces deux types de défauts un champ de traînage tendant vers zéro quand l'induction croît, ce qui semble être le cas.

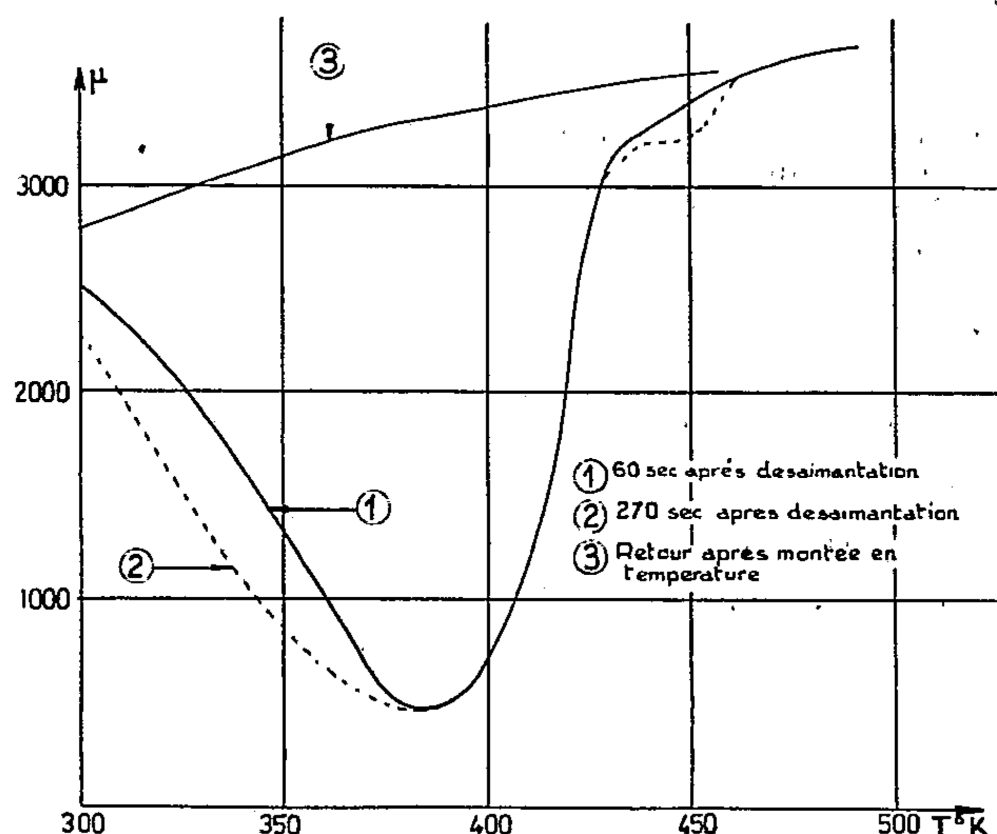


Fig. 1. — Bande de traînage pour un échantillon irradié avec $1,7.10^{18}$ nvt à 25° C.

L'énergie d'activation de 1,2 eV est trop élevée pour des bilacunes, par contre elle conviendrait pour des lacunes piégées. L'énergie d'activation de 0,6 eV de la bande 190° K serait mieux adaptée aux bilacunes. Malgré son origine notre fer pur contient encore des impuretés en quantité

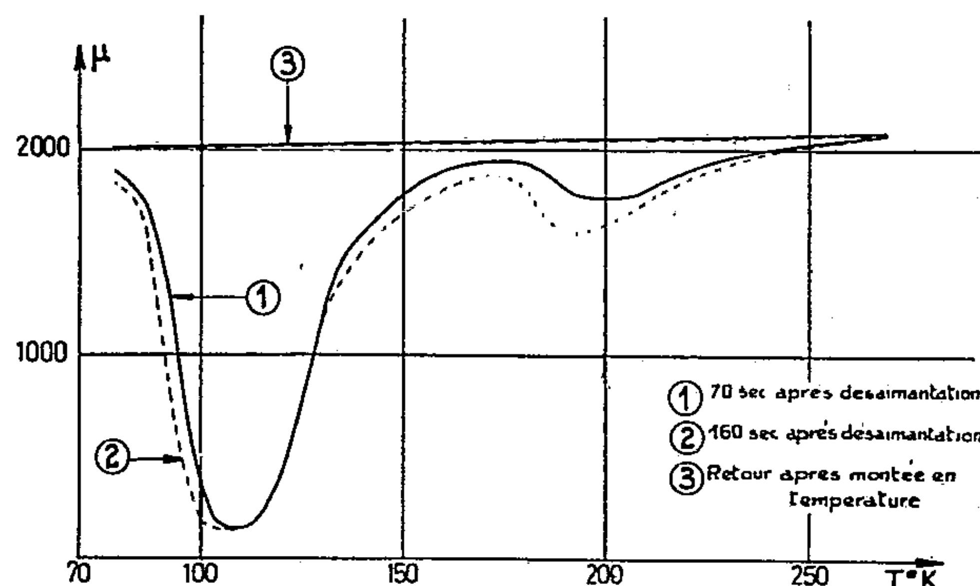


Fig. 2. — Bandes de traînage pour un échantillon irradié avec $2,4.10^{17}$ nvt à 78° K.

non négligeable. Par exemple, une première analyse a révélé la présence de 40.10^{-6} de Cu, 15.10^{-6} de Si, 10.10^{-6} de Al et 7.10^{-6} de Ni; d'autres analyses par activation plus détaillées sont en cours.

Ces quantités sont loin d'être négligeables devant la concentration de défauts créée par irradiation à 25° C qu'on peut estimer à 130.10^{-6}.

Un tore de nickel pur bombardé à température ordinaire n'a donné lieu à aucune bande de traînage. Il est possible que les défauts dans le

nickel soient plus mobiles que dans le fer et que la température d'irradiation de 20 à 30° C soit trop élevée; des expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse. On peut également envisager un plus haut degré de pureté pour le nickel utilisé, supprimant l'effet de piégeage des lacunes.

On constate en tout cas que les défauts observés ne se forment pas par recuit d'un échantillon bombardé à basse température. Si ces défauts sont

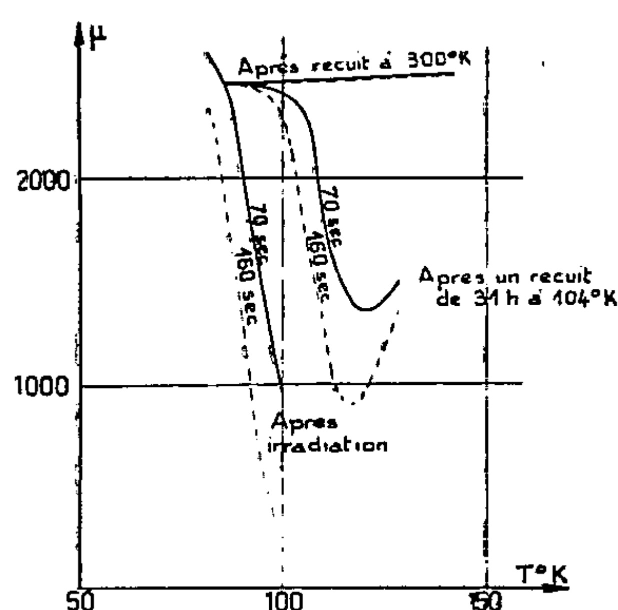


Fig. 3. — Déplacement de la bande de traînage basse température.

des paires lacunes-impuretés, il semble normal que leur formation soit facilitée par un bombardement à température ordinaire où les lacunes diffusent au fur et à mesure de leur création. Des expériences actuellement en cours sur l'irradiation à des températures inférieures à 20° C, nous permettront de préciser les limites de formation des défauts considérés.

La première bande à basse température donne une énergie d'activation d'un ordre de grandeur correct pour des interstitiels. L'effet de déplacement de la bande peut être dû à un piégeage des interstitiels par les impuretés ou à l'association d'interstitiels, d'autres expériences sur du fer pur sont en cours pour préciser le type des défauts et leur évolution.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) D. Dautreppe et J. Paulevé, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3804.

(2) L. Bochirol, J. Doulat et L. Weil, *Dispositif cryogénique pour l'irradiation à* 80° K (*Cryogenics*, n° 1) (sous presse).

(3) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 249.

(*Centre d'Études nucléaires et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Une méthode précise de mesure dynamique du facteur* Q *des cavités résonnantes.* Note (*) de M. **Klaus Leibrecht**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous avons construit un appareillage permettant la mesure rapide et précise des facteurs de surtension élevés des cavités résonnantes à 9 000 MHz grâce à une méthode dynamique qui permet d'obtenir soit leurs courbes d'absorption soit leurs courbes de dispersion.

Comme source Ultra Haute Fréquence (U.H.F.) nous avons utilisé un oscillateur à stabilisation poussée et modulé en fréquence décrit précédemment [1].

La méthode peut être utilisée pour toutes les fréquences où l'on travaille avec des guides d'ondes ou des câbles coaxiaux.

2. *Le dispositif* (*fig.* 1). — La partie principale du dispositif est un discriminateur U.H.F. du type décrit par Pound [2] auquel nous avons apporté d'importantes modifications.

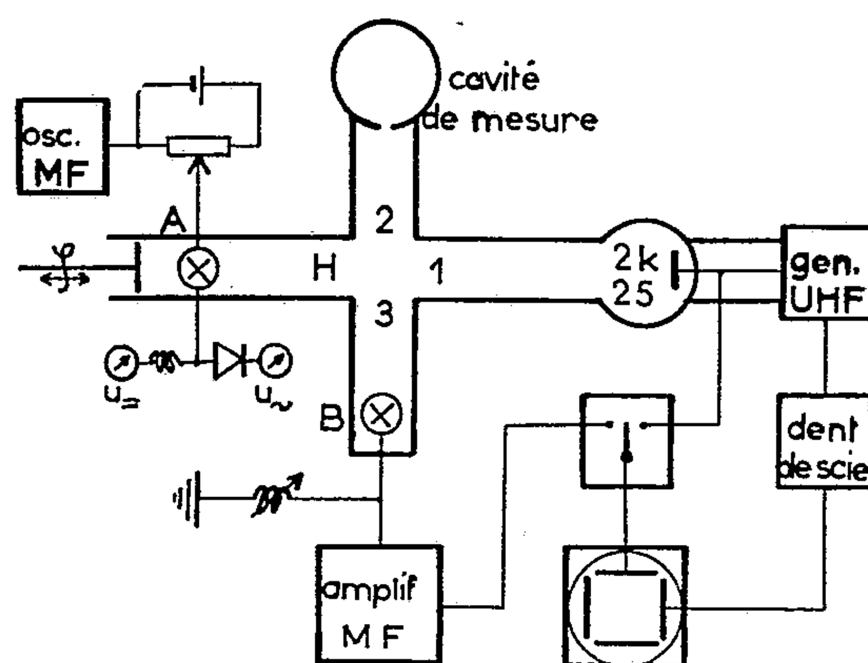


Fig. 1.

A l'aide d'un té magique, on compare l'impédance du résonateur à mesurer avec une impédance fixe représentée par un montage cristal accordable B, à une fréquence modulée autour de la fréquence de résonance du résonateur. On obtient ainsi une tension de discrimination dans le bras H qui est, à chaque instant, proportionnelle au facteur de réflexion du résonateur.

Le cristal A module cette tension en amplitude à 30 MHz et la réfléchit partiellement. Il arrive donc un signal modulé au cristal B où il est détecté. Ensuite il est amplifié par un amplificateur M.F., redressé et envoyé vers l'oscillographe. Suivant la phase U.H.F., réglée à l'aide d'un piston de court-circuit dans le bras H et de la polarisation continue du cristal A, on voit apparaître sur l'écran soit la courbe d'absorption, soit la courbe de dispersion du résonateur.

3. *Étalonnage de la courbe de résonance.* — Sur la plus grande partie de sa courbe d'accord électronique, un klystron reflex possède une courbe de dispersion fréquence/tension du réflecteur sensiblement linéaire, et l'on peut définir et mesurer un coefficient caractéristique de modulation en mégahertz par volt. Sur l'écran d'un oscillographe dont l'axe vertical est étalonné en tension, on trace en même temps la courbe de dispersion du résonateur et la courbe qui représente les variations de la tension réflecteur : u_r (*fig.* 2). En projetant la courbe de résonance sur la courbe de u_r, on obtient la différence en tension qui correspond à l'écart des deux extremums.

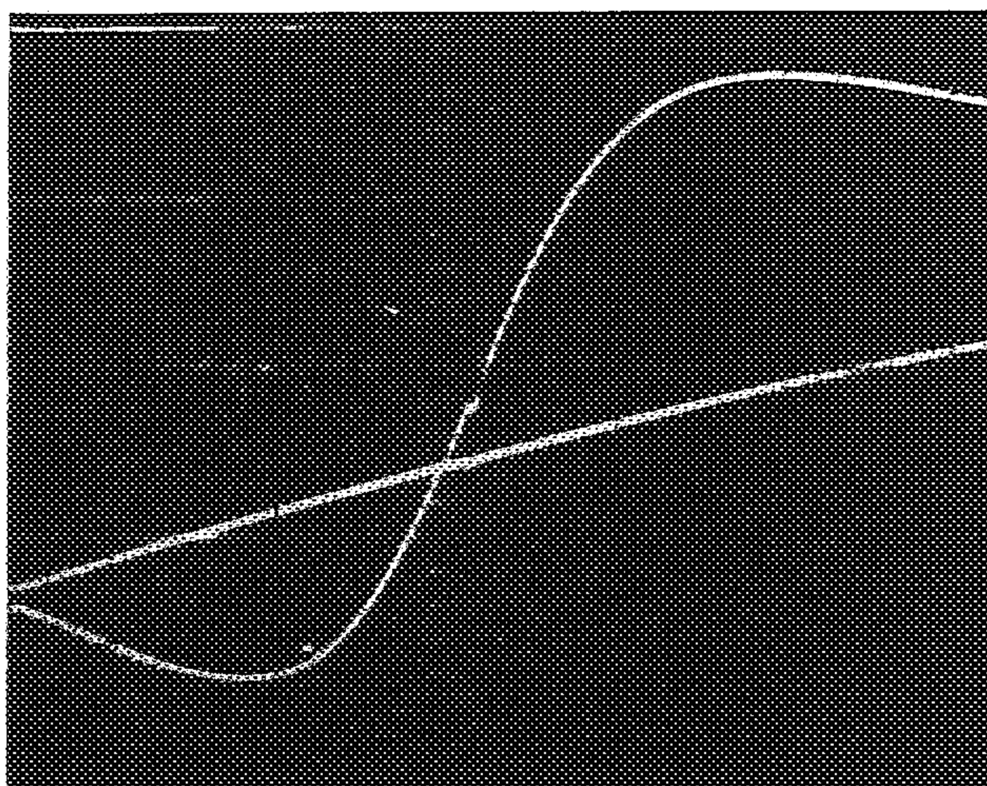


Fig. 2.

Cette tension, multiplié par le coefficient caractéristique de modulation, donne la largeur en mégahertz de la courbe de résonance, Δf. Le Q en charge se calcule ensuite par $Q_c = f_0/\Delta f$ où f_0 est la fréquence de résonance. La précision atteint 1 % pour Q_c. Le Q à vide, Q_0 est lié au Q_c par l'intermédiaire du facteur de couplage : $Q_0 = Q_c(1 + \alpha)$. La mesure de α avec une ligne de mesure incorporée dans le montage est simple et rapide ([3]), ([4]).

4. *Exemple de mesure.* — Nous avons mesuré les faibles variations de la résistivité de surface d'une faible couche de cuivre déposée sur acier, sous l'influence de chocs thermiques répétés. Dans ce but, nous avons construit des cavités résonantes en mode H_{011} qui sont facilement démontables, et il est possible de chauffer uniquement les parties cylindriques qui sont en acier doux cuivré électrolytiquement; les dépôts de cuivre étant respectivement de 6 et de 30 μ. Nous avons chauffé les cavités 25 fois à 100° C, 5 fois à 125° C et 10 fois à 150° C. Après chaque chauffage, les cavités étaient refroidies brusquement dans l'eau froide jusqu'à la température d'ambiance (20° C). La figure 3 indique la décroissance du Q_0 des deux cavités.

Le dispositif permet aussi de mesurer avec une très grande précision, la constante diélectrique et l'angle de perte des matières isolantes, et leurs faibles variations sous l'influence des rayonnements nucléaires en

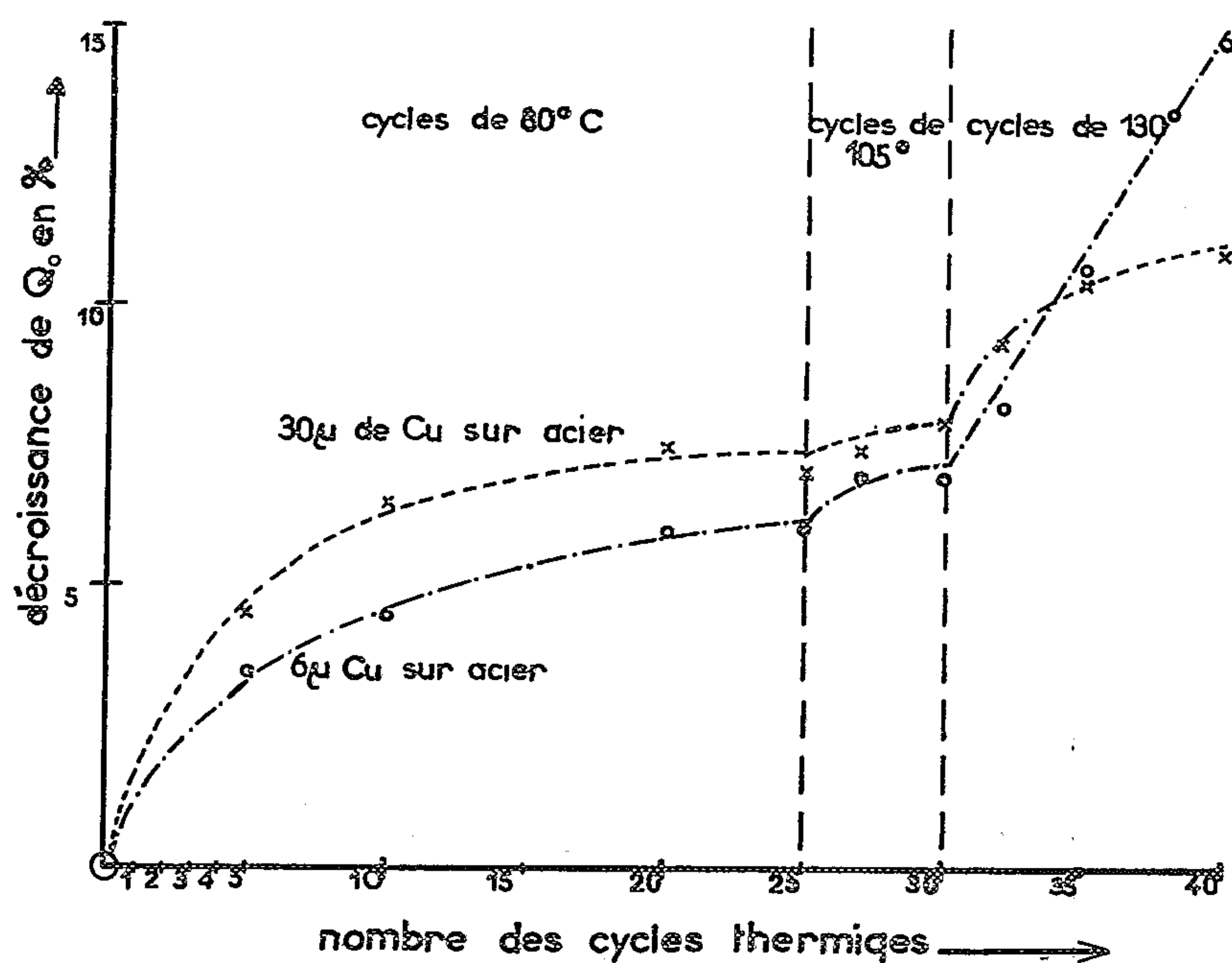


Fig. 3.

introduisant des petits échantillons dans la cavité. La sensibilité est telle qu'on peut mesurer une variation de ε et tg ε de 1 à 2 %.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(¹) K. LEIBRECHT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3302.

(²) C. G. MONTGOMERY, *Technique of Microwave Measurements*, Mc Graw-Hill.

(³) GINZTON, *Microwave Measurements*, Mc Graw Hill.

(⁴) TISCHER, *Mikrowellen-Messtechnik*.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Dispositif de contrôle d'un convertisseur de courant à ignitrons, à commande mixte verticale à tension continue variable.* Note (*) de MM. **César Curie** et **Jean Laborde**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent un dispositif de contrôle d'un convertisseur statique polyphasé de courant, permettant d'effectuer, au moyen d'une seule tension de polarisation, le réglage ou la régulation du régime dudit convertisseur dont le fonctionnement est maintenu symétrique, grâce à une compensation aisée des dispersions des caractéristiques des éléments figurant dans le contrôle, et exposent les résultats obtenus sur un modèle étudié au laboratoire.

Le dispositif correspondant au schéma ci-joint permet le contrôle d'un mutateur triphasé à ignitrons (*fig.* 1).

On connaît le principe du fonctionnement d'un ignitron; il s'agit de créer une tache cathodique sur le bain de mercure qui constitue la cathode du tube; l'ignitron s'amorce alors, si toutefois la tension anode-cathode est supérieure à la tension d'arc. En réglant, par rapport à la tension anodique, l'instant d'apparition de la tache cathodique, on règle donc le retard à l'amorçage de l'ignitron; d'où le contrôle classique de la puissance de sortie.

La tache cathodique prend naissance chaque fois que l'électrode auxiliaire, appelée « igniter », est traversée par un courant de 30 A pendant 100 μs environ. Examinons le fonctionnement d'une seule phase du circuit.

Pour obtenir le passage d'une impulsion de courant dans le circuit de l'ignitron, on décharge un condensateur C dans un circuit contenant une résistance R et une self-inductance L en série avec l'« igniter »; R, L, C ayant des valeurs convenables pour obtenir la forme de courant nécessaire à la création de la tache cathodique.

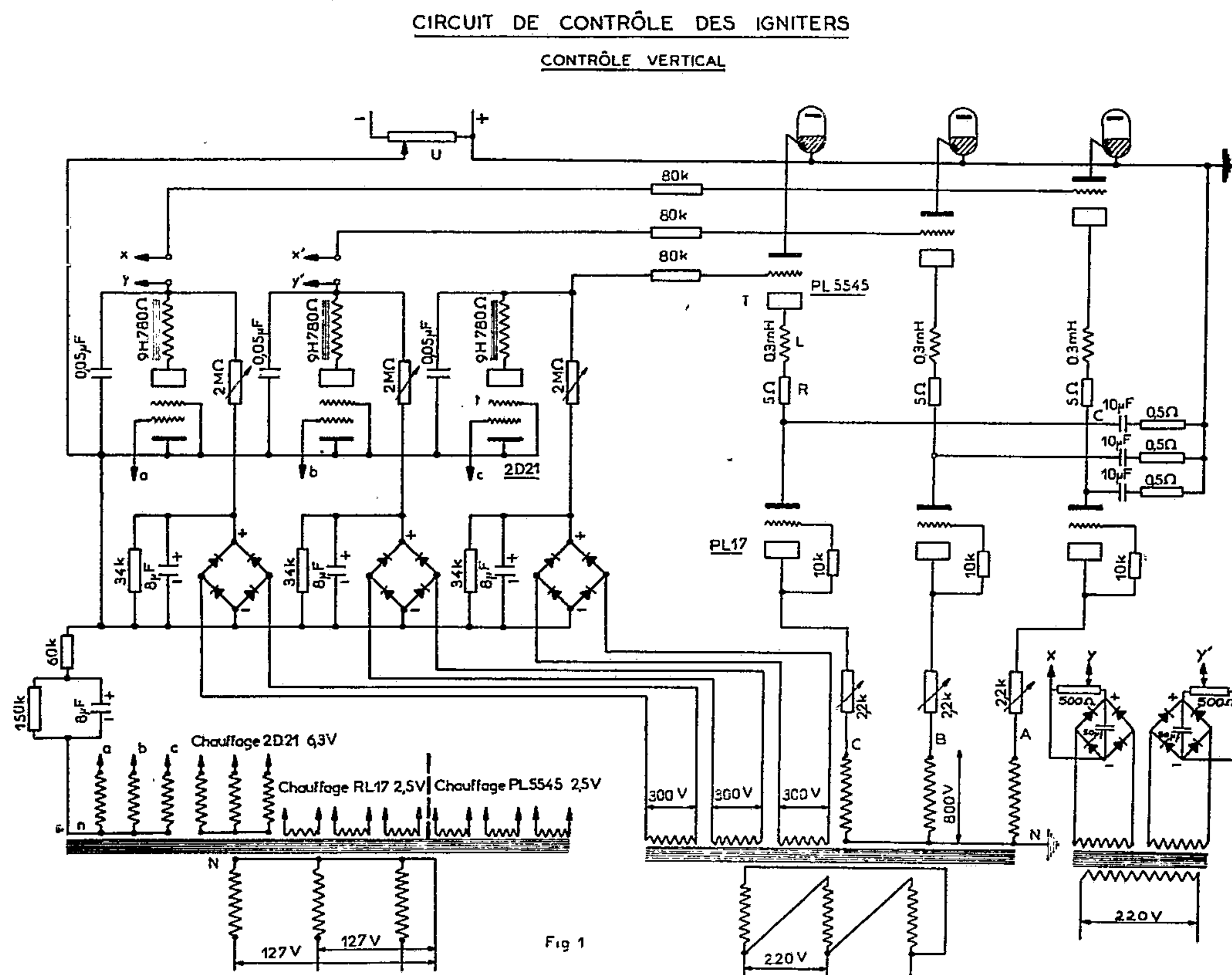
Le condensateur est chargé, à chaque période, à travers une diode et une résistance qui fixe la tension de charge de ce condensateur.

La décharge du condensateur est réglable dans le temps, en prenant pour référence la tension anodique de l'ignitron, par exemple, car elle est commandée par un thyratron T. On voit donc que l'instant d'allumage de l'ignitron est, à quelques microsecondes près, celui où ce thyratron T s'amorce et délivre l'impulsion de courant. Pour régler la phase d'amorçage de l'ignitron, on est donc ramené à régler l'instant d'allumage de T par rapport à la tension anodique de l'ignitron correspondant.

On a choisi, pour T, un contrôle vertical consistant à appliquer entre grille et cathode de ce tube, une tension en dent de scie en série avec une tension continue variable U. Cette tension en dents de scie est obtenue à l'aide d'un thyratron *t*.

Utilisons maintenant un système de trois tensions en dents de scie triphasées, attaquant, avec des déphasages convenables, trois grilles de thyratrons tels que T; on obtient finalement un générateur de trois impul-

sions de courant, déphasées entre elles respectivement d'un angle électrique fixe de $2\pi/3$, ce système triphasé de courants étant déphasable par rapport au système triphasé des tensions d'alimentation anodique des ignitrons, pris comme référence. D'où le contrôle des trois ignitrons (*fig.* 1).



On peut constater que le dispositif présente l'avantage commun à tous les contrôles verticaux, c'est-à-dire qu'une seule tension continue variable U suffit pour contrôler simultanément plusieurs phases, d'où simplicité du contrôle et possibilité d'un asservissement à l'aide d'une tension unique.

De plus, l'on sait que pour fonctionner en redresseur et en onduleur non autonome, il faut pouvoir régler le retard à l'amorçage des tubes de puissance dans une plage de 180° électrique. Cet intervalle est aisé à obtenir, le temps de montée de la tension en dents de scie étant voisin de 360°.

On a pu remarquer, au cours des essais, qu'il était aisé d'obtenir un fonctionnement symétrique des trois phases du circuit de puissance des ignitrons. Il suffit d'agir sur divers éléments réglables en permanence du dispositif : résistance de charge des condensateurs C, amplitude des dents de scie, compensation de la dispersion des caractéristiques d'amorçage des thyratrons T, etc.

En contrôlant un moteur à courant continu par la tension redressée fournie par le convertisseur, on a tracé, à courant d'induit constant, la courbe de vitesse en fonction de la tension de polarisation de contrôle. On peut constater que la vitesse du moteur est une fonction linéaire de la tension de contrôle le long d'une partie importante de la courbe, qui correspond d'ailleurs au régime de conduction continue, ce qui présente des avantages pour une régulation éventuelle (*fig.* 2).

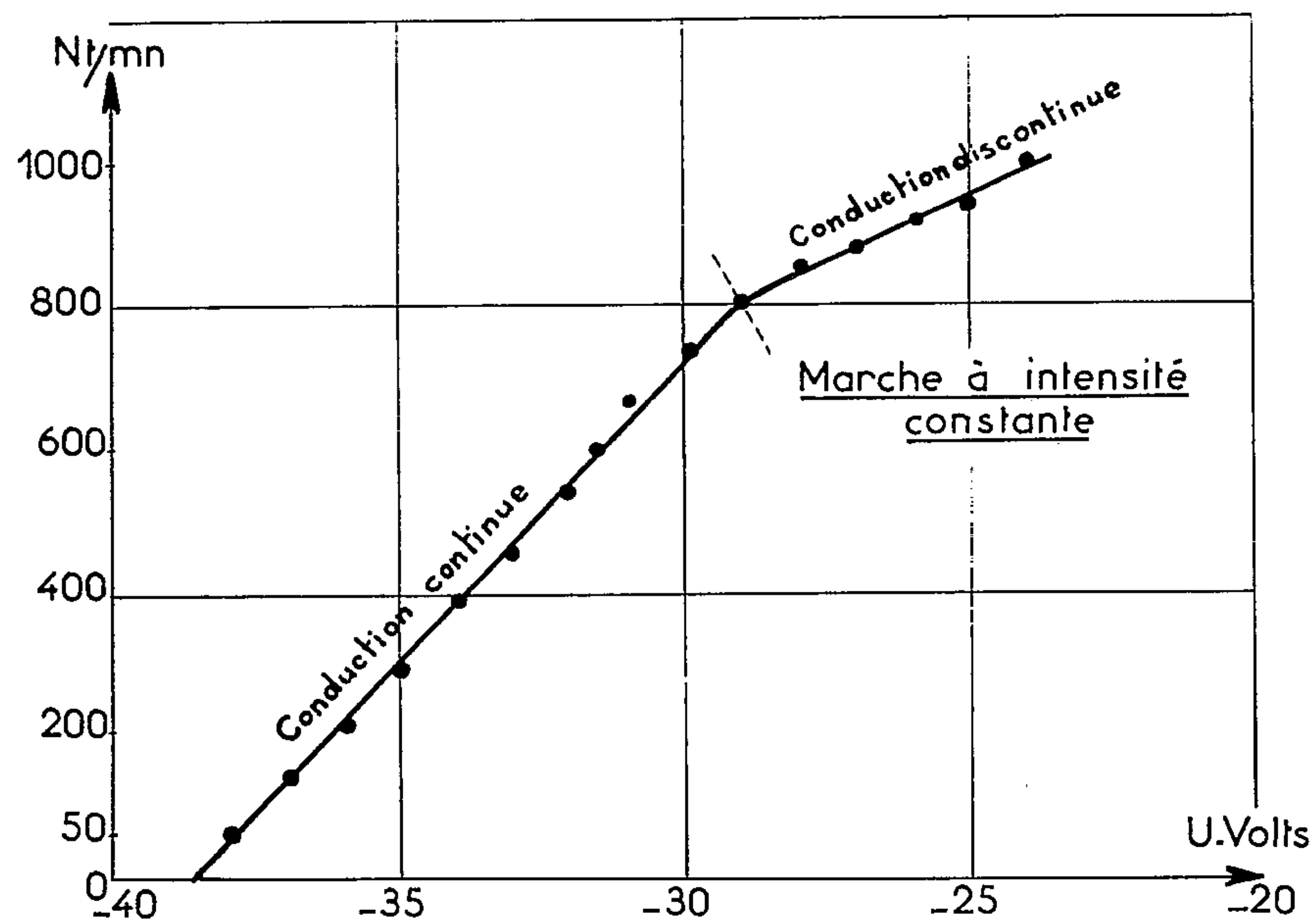


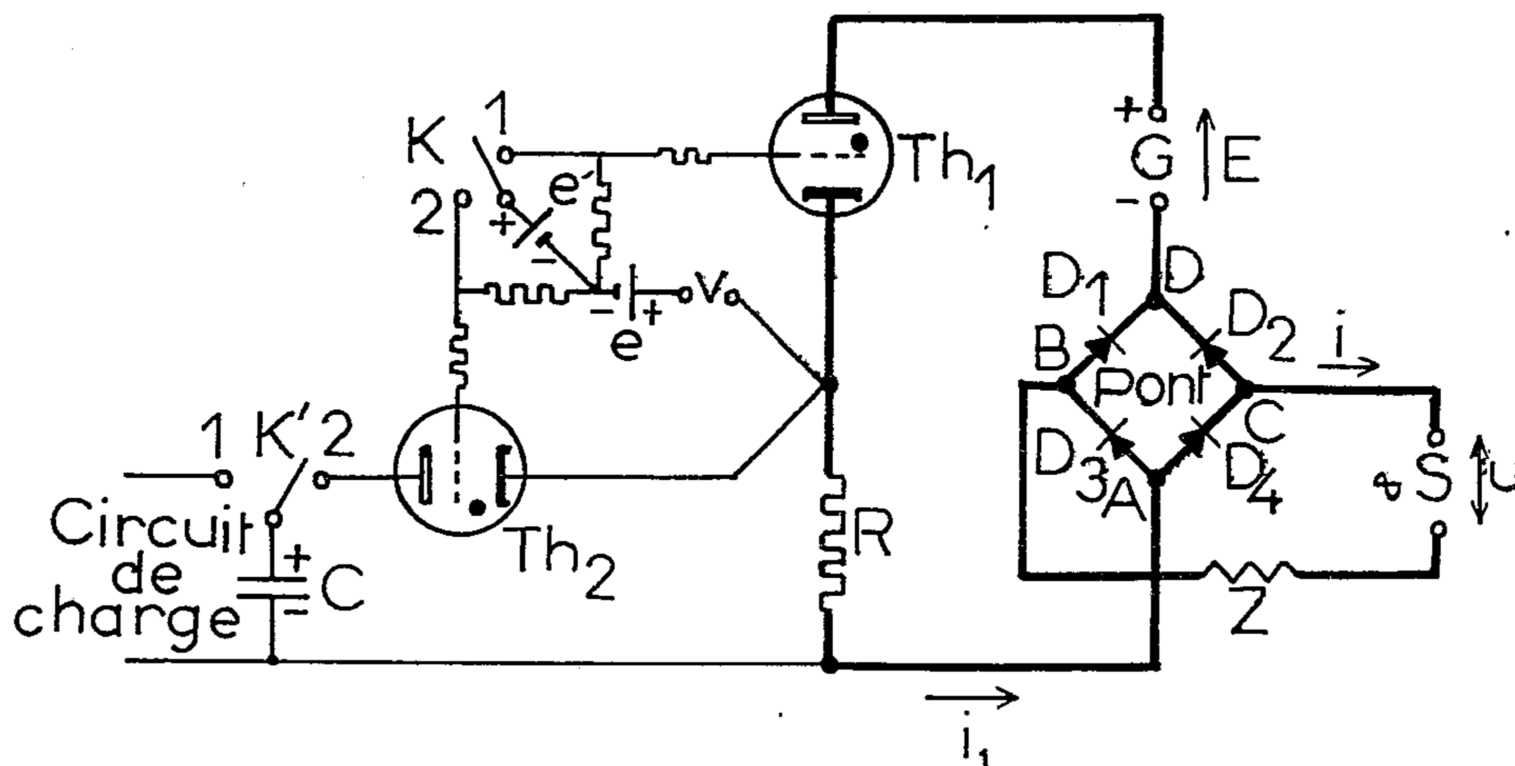
Fig. 2.

(*) Séance du 8 juin 1960.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Interrupteur électronique fermant et ouvrant un circuit à des instants réglables.* Note (*) de MM. **Roger Dehors**, **Guy Seguier** et **Christian Maizières**, transmise par M. Louis Néel.

Un circuit de commande composé d'une source de courant continu et d'un thyratron est relié à deux sommets opposés d'un pont à quatre diodes; il rend celles-ci perméables entre deux instants prédéterminés avec précision. Dans cet intervalle la source principale et le récepteur en série, connectés aux deux autres sommets, sont traversés par le courant utile. Le prototype permet la commande de 1 A sous 120 V.

Principe de l'appareil. — On connaît les propriétés du pont symétrique à quatre redresseurs considéré comme organe de commutation [1]. Ce pont (*fig.* 1) composé des diodes semi-conductrices D_1, D_2, D_3, D_4 supposées parfaites (résistance nulle ou infiniment grande), est alimenté entre A et D par une source de tension continue G de force électromotrice E, en série avec un thyratron Th_1 qu'une impulsion de tension amorce à l'instant t_1 et qu'un circuit auxiliaire éteint à l'instant t_2. L'autre diagonale BC est montée en série avec le circuit d'utilisation Z alimenté par une source alternative S de tension u.



Dans l'intervalle t_1 t_2 le débit i de S se fait par la double dérivation D_1 D_2 et D_3 D_4 à condition que la valeur absolue de i reste inférieure au courant i_1 débité par la source G.

Circuit d'enclenchement. — La polarisation de grille du thyratron Th_1 se compose d'impulsions de tension très brèves v, à la fréquence de u, et déphasables, superposées à une tension négative e; lorsqu'on ferme l'inverseur K dans la position 1 on y ajoute la tension positive e' d'amplitude suffisante pour que l'amorçage se produise à l'instant t_1 de la première impulsion postérieure à cette fermeture.

Circuit d'ouverture. — L'extinction du tube Th_1 à l'instant t_2 s'obtient en rendant brusquement négative sa tension entre anode et cathode.

A cet effet on utilise un deuxième thyratron Th_2 dont la grille est également polarisée par les tensions v, e et e' lorsque K est fermé dans la position 2. La première impulsion postérieure à cette manœuvre provoque la décharge d'un condensateur C sur la résistance R, en série avec le tube Th_1, et désamorce celui-ci. La durée de la décharge doit couvrir largement le temps de désionisation τ.

Puissance de l'appareil. — Nous la définissons par le produit $U_M I_M$ des valeurs efficaces maximales des quantités u et i supposées sinusoïdales.

En écrivant qu'à sa limite supérieure i égale i_1 il vient $I_M = (E - a_1)/R\sqrt{2}$, a_1, tension d'arc de Th_1.

La tension U_M s'obtient en écrivant que la somme des tensions (sens anode-cathode) dans la maille où est situé le tube Th_1 est au maximum nulle à l'expiration du temps τ; on trouve ainsi

$$U_M = \frac{1}{\sqrt{2}}[(u_c - a_2)_{t=\tau} - E],$$

u_c, tension aux bornes de C;
a_2, tension d'arc de Th_2.

Réalisation. — Nous avons réalisé un montage capable de commuter des courants alternatifs de l'ordre de l'ampère sous une tension efficace de 127 V à 50 Hz, la tension E de commande étant voisine de 120 V [2].

L'appareil, associé à un oscillographe déclenché, permet l'examen et l'enregistrement de phénomènes transitoires dans des circuits variés, les temps de fermeture et d'ouverture étant respectivement de l'ordre des temps d'ionisation et de désionisation du thyratron principal.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2341.

(2) Caractéristiques du montage : Th_1, thyratron RL 57 (La Radiotechnique), $a_1 \simeq 16$ V; Th_2, thyratron 2D 21 (Mazda), $a_2 \simeq 8$ V; diodes : au silicium 33J2 (Thomson-Houston); résistance apparente du pont entre les sommets B et C : 0,1 Ω ou ∞ ; R = 60 Ω, C = 60 μF (chargé sous 450 V).

OPTIQUE. — *Variations des constantes optiques et de la structure d'une couche mince d'or avec sa vitesse de formation.* Note (*) de M. **Roger Philip**, transmise par M. Albert Pérard.

On a déterminé par la méthode de Malé les constantes optiques et l'épaisseur optiquement efficace de trois séries de couches minces d'or préparées à des vitesses de formation différentes. On a comparé les résultats obtenus pour chacune des trois vitesses de formation. On en a déduit des renseignements sur la structure des couches minces préparées très lentement.

Nous avons déjà abordé [1], [2] l'étude de l'influence de la vitesse de formation d'une couche métallique sur ses propriétés optiques. Poursuivant ce travail, nous nous sommes proposé de déterminer quelle est l'influence de cette vitesse sur les constantes optiques ν (indice de réfraction) et χ (indice d'extinction) du métal en couches minces. Les mesures antérieures rappelées ci-dessus nous ont permis de déterminer simultanément, par la méthode de Malé, les constantes optiques et l'épaisseur optiquement efficace e_e de couches minces formées aux vitesses de 0,8, 3 et 25 mμ/mn. Nous en avons déduit les coefficients de remplissage $q = e_m/e_e$ de chacune des couches [e_m, épaisseur massique [3]]. Les courbes des figures ci-dessous montrent les premiers résultats obtenus pour la radiation de longueur d'onde 3 341 Å.

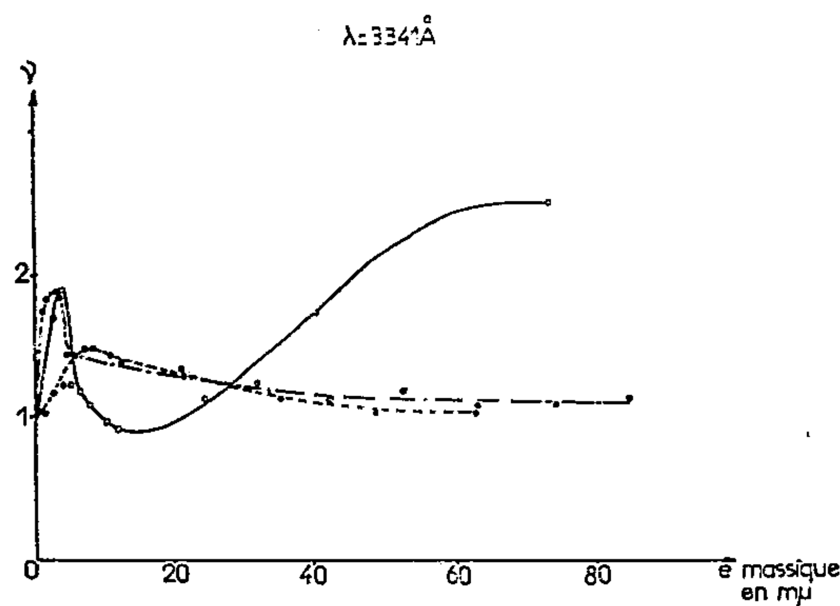


Fig. 1.

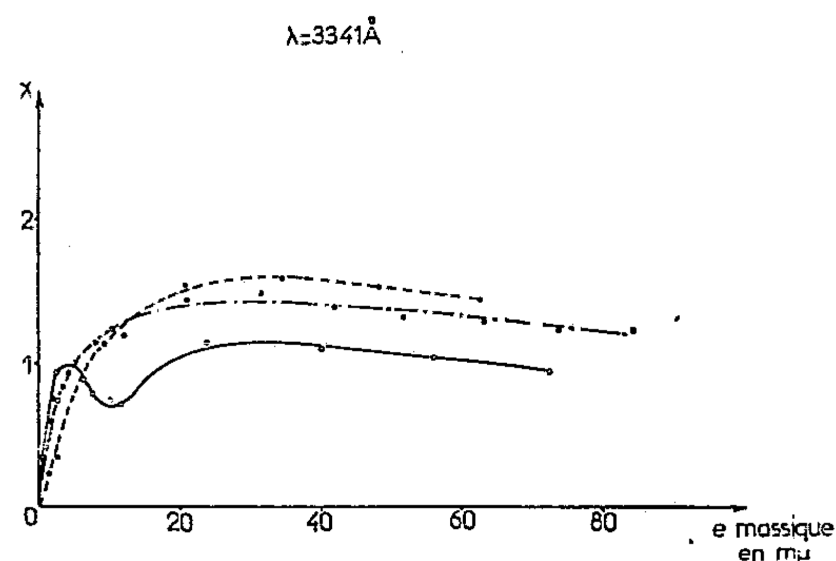


Fig. 2.

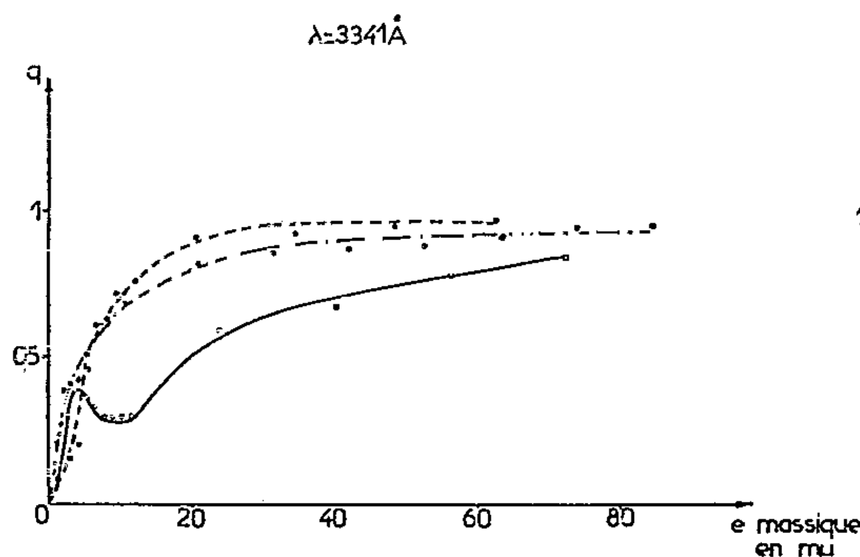


Fig. 3.

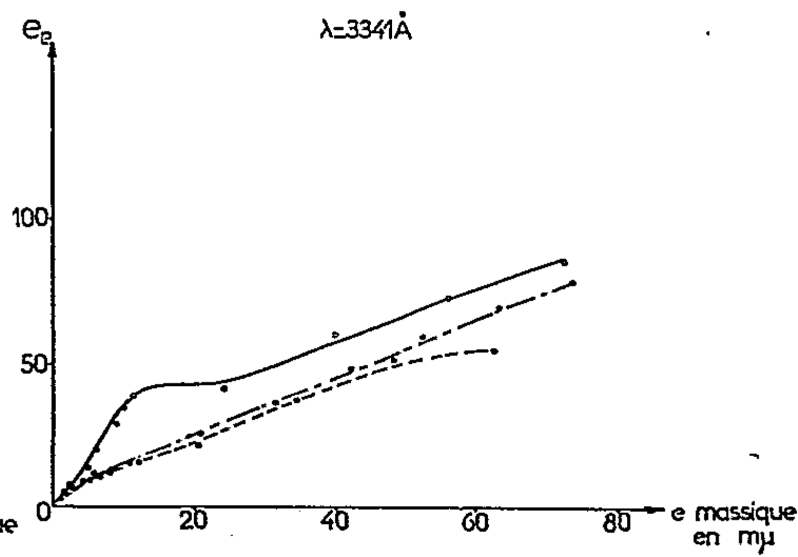


Fig. 4.

Rien d'anormal n'est à signaler pour les couches formées aux vitesses de 3 ou de 25 mμ/mn : les indices ν et $\varkappa$ prennent seulement des valeurs différentes suivant la vitesse de formation utilisée. De même, au fur et à mesure que la quantité de métal déposé augmente, l'épaisseur optiquement efficace se rapproche de plus en plus de l'épaisseur massique ($q \to 1$).

Pour les couches formées à la vitesse de 0,8 mμ/mn il n'en est plus ainsi. Les courbes relatives aux indices ν et $\varkappa$ présentent un minimum très net, que nous n'avions jamais trouvé auparavant. Ce minimum se produit pour une épaisseur massique voisine de 10 mμ. Pour cette même épaisseur, le coefficient de remplissage q présente lui aussi un minimum très marqué avant de tendre lentement vers 1 lorsque l'épaisseur massique augmente. Le coefficient de remplissage reste, de plus, constamment inférieur à celui d'une couche de même épaisseur mais formée à la vitesse de 3 ou de 25 mμ/mn. La couche formée à la vitesse de 0,8 mμ/mn reste donc la plus lacunaire des trois même pour les plus fortes épaisseurs utilisées ici. On peut constater de plus que :

1° Aucune influence notable de la vitesse de formation ne peut être observée, par cette méthode, sur les constantes optiques ou sur la structure de couches minces d'or d'épaisseurs massiques comprises entre 0 et 4 mμ.

2° L'épaisseur massique augmentant de 4 à 8 mμ, les couches formées aux vitesses de 3 ou 25 mμ/mn deviennent de moins en moins lacunaires; celles formées à la vitesse de 0,8 mμ/mn le deviennent au contraire de plus en plus : leur épaisseur optiquement efficace e_e augmente en effet brusquement de façon anormale. Par exemple : une couche d'or d'épaisseur massique égale à 12 mμ a une épaisseur optiquement efficace de 16 ou de 40 mμ suivant qu'elle est formée à la vitesse de 25 ou de 0,8 mμ/mn.

3° L'épaisseur massique continuant à augmenter de 12 à 24 mμ l'épaisseur e_e reste sensiblement constante. Ensuite les deux épaisseurs augmentent à nouveau en même temps et q tend vers 1.

Tout se passe comme si une première assise de cristallites se déposait sur le support indépendamment de la vitesse de formation. Puis lorsque la quantité de métal déposé augmente, ces cristallites semblent se développer d'autant plus « en hauteur », que le dépôt métallique se forme plus lentement. Un bombardement trop intense du support par les particules venant s'y condenser semble empêcher la formation de cet édifice « en hauteur ». Ce bombardement intense semble favoriser un écrasement des cristallites. La théorie de E. David ([4]) montre que cette croissance des cristallites en aiguilles perpendiculaires au plan du support est possible. Sennet et Scott ([5]) ont effectivement montré, eux aussi, au microscope électronique, que les grains des couches métalliques très minces formées très lentement tendaient à croître surtout en hauteur. Ensuite dans un troisième stade, le métal continuant à se déposer, ces édifices en hauteur ne seraient plus assez stables et les cristallites « s'épaissiraient » parallèlement au support, d'où une épaisseur optiquement efficace un moment

stationnaire. Enfin la croissance des cristallites redeviendrait normale et q tendrait vers 1.

Il n'est pas douteux que la structure des couches minces dépende de la vitesse de formation de ces couches. Cela a été montré de façon indiscutable par photographies prises à l'aide du microscope électronique. Cependant il est possible que, dans le cas de couches minces préparées très lentement, une altération du métal contribue aussi à modifier les propriétés des couches au cours même de leur formation. C'est pour limiter au maximum ces altérations que nous avons particulièrement étudié le cas de l'or.

En conclusion, on voit que l'étude optique directe permet d'obtenir des indications sur la structure des couches préparées très lentement. De plus, on observe que l'indice de réfraction ν est d'autant plus grand et l'indice d'extinction $\varkappa$ d'autant plus petit que la vitesse de formation des couches est plus petite.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) R. PHILIP, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3543.
(2) R. PHILIP, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 742.
(3) D. MALÉ, *Ann. Physique*, 9, 1954, p. 10.
(4) E. DAVID, *Z. Physik*, 1939, p. 114 et 389.
(5) R. C. SENNET et G. D. SCOTT, *J. Opt. Soc. Amer.*, 40, 1950, p. 203.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Oscillations de torsion et fonctions thermodynamiques de l'acétaldéhyde, du propanal et du butanal.* Note (*) de M. **Karl Dieter Möller**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons mesuré les oscillations de torsion de l'acétaldéhyde, du propanal et du butanal dans l'infrarouge lointain et nous avons calculé les chaleurs spécifiques pour quelques températures à l'état gazeux.

A. Avec deux spectrographes, nous avons mesuré dans l'infrarouge lointain, les spectres d'absorption de l'acétaldéhyde, du propanal et du butanal. L'un des deux était un spectrographe Perkin-Elmer, équipé avec un prisme de CsJ, avec lequel on a pu étudier, dans la région de 470 à 200 cm^{-1}, les composés à l'état de vapeur à basse pression (vapeur saturante) en utilisant une cuve de 1 m de longueur. L'autre était un spectrographe à réseau echelette, précédemment décrit (1), mais dans lequel nous avons changé le réseau contre un autre de 8 traits/mm, et nous avons pu étudier, dans le deuxième ordre, la région de 230 à 170 cm^{-1}. Le deuxième ordre s'éliminait grâce à une lamelle de CsJ de 2 mm d'épaisseur (ouverture de la fente : 2 mm). Les spectres de ces composés ont été pris à l'état liquide, excepté pour l'acétaldéhyde, qui était à l'état de vapeur.

Les substances nous ont été fournies par M. Melendez, du laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne, qui les a distillées, et a pris soin que l'acétaldéhyde ne se polymérise pas.

Sur ces aldéhydes, on trouve beaucoup d'études, dont la plupart sont dues à E. F. Worden Jr (2), mais, sauf pour l'acétaldéhyde, il n'existe pas de travaux dans l'infrarouge lointain. O'Loane (3) a fait des mesures sur l'acétaldéhyde avec rayons restants.

Acétaldéhyde. — Nous avons mesuré une absorption vers 175 cm^{-1}. Dans la même région on observe aussi des bandes chez les deux autres composés (tableau I) et, par conséquent, nous l'attribuons à l'oscillation de torsion du groupement CHO.

Propanal. — Nos mesures donnent des absorptions vers 177 cm^{-1} et une vers 270 cm^{-1}. Nous identifions la dernière avec les oscillations de torsion du groupement CH_3, car il n'existe pas, dans la même région, une absorption pour l'acétaldéhyde, mais on peut la retrouver avec le butanal.

Butanal. — On observe des bandes d'absorption vers 183, 275 et 368 cm^{-1}. La dernière correspond à l'oscillation de torsion des groupements C_2H_5—CH_3CHO.

E. F. Worden a étudié en détail des aldéhydes à l'état de vapeur dans la région de 4 000 à 450 cm^{-1}, avec différents prismes et différentes longueurs de la cuve, excepté pour les oscillations de torsion. Il a donné, en comparant avec les composés deutérés correspondants, une attribution

complète de toutes les oscillations normales. Nous pouvons la compléter avec nos résultats. Les oscillations de torsion sont groupées dans le tableau suivant, avec les attributions utilisées par E. F. Worden.

TABLEAU I.

Symétrie.	Attribution.		C_3H_7CHO (cm^{-1}).	C_2H_5CHO (cm^{-1}).	CH_3CHO (cm^{-1}).
a''..........	CH_3	torsion	ν_{31} 275	ν_{23} 270	-
	CHO	»	ν_{32} 183 (*)	ν_{24} 177 (*)	ν_{15} 175
	CH_3CH_2	»	ν_{33} 368	-	-

(*) Seulement mesuré dans l'état liquide.

B. Ces résultats nous permettent de calculer les fonctions thermodynamiques.

Nous avons obtenu, à l'aide des tableaux de J. R. Hull et R. A. Hull ([4]), les chaleurs spécifiques C_p^0 de nos composés à différentes températures. Les valeurs trouvées apparaissent dans le tableau suivant.

TABLEAU II.

C_p^0 (cal/mole.d°), l'état gazeux.

C_3H_7CHO.		C_2H_5CHO.		CH_3CHO.	
T(°K).	C_p^0.	T(°K).	C_p^0.	T(°K).	C_p^0.
350	24,43	325	18,81	300	13,52
375	26,10	350	19,97	325	14,19
400	27,72	375	21,14	350	14,91
425	29,42	400	22,29	375	15,61
450	30,82	425	23,60	400	16,30

Les fonctions thermodynamiques ont déjà été calculées pour CH_3CHO, par exemple par A. Hadni ([5]) ou J. K. O' Loane ([3]), et les résultats comparés avec les mesures expérimentales. L'accord de toutes les valeurs est satisfaisant.

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, les chaleurs spécifiques à l'état gazeux, pour les deux autres composés.

En même temps, nous avons calculé, pour quelques températures, à l'aide des tableaux de J. R. Hull et R. A. Hull, le terme de vibration de l'entropie que nous portons dans le tableau suivant.

TABLEAU III.

S_ν (cal/mole.d°), l'état gazeux.

C_3H_7CHO.		C_2H_5CHO.		CH_3CHO.	
T(°K).	S_ν.	T(°K).	S_ν.	T(°K).	S_ν.
350	9,92	325	6,85	300	3,67
375	11,08	350	7,72	325	4,17
400	12,18	375	8,59	350	4,60
425	13,56	400	9,46	375	5,05
450	14,69	425	10,30	400	5,62

Nous donnerons l'entropie et les barrières de potentiel de torsion dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 8 juin 1960.
(1) V. LORENZELLI et K. D. MÖLLER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1980.
(2) E. F. WORDEN Jr, *Thesis*, Part. I, Berkeley, Calf., 1958.
(3) J. K. O'LOANE, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 669.
(4) J. R. HULL et R. A. HULL, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 465.
(5) A. HADNI, *Thèse*, Paris, 1956.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Absorption infrarouge de composés acétyléniques. Influence des solvants sur la fréquence de vibration de valence* CC—H *des alcynes-1 à chaîne droite.* Note de MM. **Bruno Wojtkowiak** et **René Romanet**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude a porté sur les alcynes-1 précédemment examinés en spectroscopie d'absorption ultraviolette [1]. Nous avons déterminé la fréquence de la vibration de valence CC—H à l'état gazeux, à l'état liquide pur et dans divers solvants.

Les effets d'environnement des molécules absorbantes peuvent être séparés en deux catégories :

α. dans la première entrent les effets qu'on peut considérer comme dus essentiellement aux propriétés physicoélectriques du solvant, effets dont une étude théorique approchée a été faite par Kirkwood, Bauer et Magat, Pullin [2];

β. la seconde comprend les effets dus aux interactions spécifiques entre molécules de soluté et de solvant (formation de complexes d'association).

La relation de Kirkwood, Bauer et Magat (K. B. M.) s'écrit

$$\frac{\nu_g - \nu_s}{\nu_g} = \frac{\Delta\nu}{\nu_g} = C' \frac{D - 1}{2D + 1},$$

ν_g, fréquence à l'état gazeux;
ν_s, fréquence en solution;
D, constante diélectrique du solvant;
elle est souvent utilisée sous la forme

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} = C \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \qquad (1)$$

n, indice de réfraction du solvant;
ce qui revient théoriquement à négliger la polarisation d'orientation. Les constantes C′ et C dépendent essentiellement de la molécule soluté.

Les résultats expérimentaux obtenus sont résumés, pour l'octyne-1, dans le tableau ci-dessous.

Les solvants utilisés ont été spécialement purifiés. Ils peuvent être classés en trois groupes :

1° les solvants « inactifs » dans lesquels interviennent seulement les effets d'environnement du type α. Dans ces solvants, on obtient une bande d'absorption fine et symétrique flanquée d'une petite bande large, correspondant à l'association « donneur-donneur »;

2° les solvants « fortement actifs », dans lesquels interviennent, en plus, de façon notable, les effets du type β : association par pont hydrogène CC—H...O. Dans ces solvants, on observe, de façon distincte, une

bande correspondant au vibrateur libre et une bande large correspondant au vibrateur « associé ». En général, la bande correspondant à l'association « donneur-donneur » est repérable;

Résultats pour l'octyne-1.

Solvant.	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}.10^3$.	c (mole.l^{-1}).	ν(CC—H) (cm^{-1}).	$\Delta\nu$(CC—H) (cm^{-1}).	$\frac{\Delta\nu}{\nu_g}.10^3$.	$\delta\nu_a^{\frac{1}{2}}$ (cm^{-1}).	$C_l.10^3$.	N°.
Hexane	186	0,225	3 310	18	5,41	8,4	29,1	1*l*
			3 290	38	11,42	-	-	1*d*
CCl_4	216	0,290	3 307	21	6,31	12,2	29,2	2*l*
			3 287,5	40,5	12,17	-	-	2*d*
CS_2	262	0,290	3 302	26	7,81	10	29,8	3*l*
			3 280,5	47,5	14,27	-	-	3*d*
C_6H_5Cl	234	0,240	3 298,5	29,5	8,86	20	-	4
$C_6H_{11}Br$	210	0,232	3 297	31	9,315	31,2	-	5
C_6H_6	227	0,277	3 297	31	9,315	31,8	-	6
$C_6H_5NO_2$	242	0,277	3 293	35	10,52	36,2	-	7
CH^3CN	174,5	0,273	3 283	45	13,52	50,6	-	8
Octyne-1	201	6,75	3 307,5	20,5	6,16	-	30,60	9*l*
			3 288	40	12,02	28,7	-	9*d*
Octyne-2	204	0,330	3 307	21	6,31	-	30,9	10*l*
			3 287	41	12,32	46,2	-	10*d*
Acétone	179,5	0,264	3 309,5	18,5	5,56	-	31,0	11*l*
			3 265,5	62,5	18,78	48,7	-	11*a*
p-dioxane	202	0,267	3 307	21	6,31	-	31,2	12*l*
			3 288	40	12,02	-	-	12*d*
			3 260	68	20,43	48,7	-	12*a*
$(C_4H_9)_2O$	195	0,244	3 308	20	6,01	-	30,8	13*l*
			3 288	40	12,02	-	-	13*d*
			3 262	66	19,83	52	-	13*a*
$(C_2H_5)_2O$	177	0,266	3 310	18	5,41	-	30,6	14*l*
			3 291	37	11,12	-	-	14*d*
			3 264	64	19,23	53	-	14*a*

$\nu_g = 3\,328\ cm^{-1}$.

Toutes les mesures ont été faites à la température de 22°5 et les indices de réfraction mesurés pour cette température au laboratoire. La fréquence ν_g est exacte à $\pm 1,5\ cm^{-1}$; elle correspond à la vapeur saturante à cette température; toutes les autres fréquences se déterminent par rapport à elle; les mesures ont été exécutées avec un spectromètre équipé d'un prisme en ClNa suivi d'un réseau à 3 000 lignes par pouce.

$\delta\nu_a^{\frac{1}{2}}$, largeur apparente à demi-hauteur des bandes enregistrées en transmittance.

C_l est défini par la relation (1).

3° dans le groupe intermédiaire, solvants « moyennement ou faiblement actifs », la situation est plus complexe. Les effets du type β doivent correspondre à des associations plus faibles CC—H... électrons π ou doublet libre de l'halogène. Expérimentalement on observe une bande d'absorption large, en général fortement dissymétrique, et dont la décomposition graphique se heurte à de sérieuses difficultés, sauf dans le cas du liquide pur et de l'octyne-2 solvant. Lorsque la décomposition n'a pas été faite,

les résultats portés sur le tableau se rapportent à la bande complexe prise dans son ensemble.

Les résultats mentionnés ont été vérifiés par la technique des solvants mixtes ([3]).

Si l'on trace le « diagramme K. B. M. » on constate que :

— en accord avec la relation (1) les points représentatifs (indice l) correspondant au vibrateur libre CC—H se placent au voisinage d'une droite (« droite K. B. M. ») passant par l'origine et correspondant à une valeur de C_l (avant dernière colonne du tableau) de l'ordre de 30.10^{-3} ($29,2.10^{-3}$ pour CCl_4);

— les points (indice a) correspondant aux vibrateurs CC—H...O se trouvent très loin, et sensiblement à la même distance de la droite K. B. M., ce qui indique une liaison par pont hydrogène relativement forte;

— les points (indice d) correspondant au vibrateur CC—H... doublet π de C≡C (association donneur-donneur et donneur-accepteur acétylénique) tombent dans une région intermédiaire, ce qui traduit une liaison par pont hydrogène plus faible;

— les positions des points correspondant aux solvants benzéniques et au bromure d'hexyle indiquent une liaison par pont hydrogène nettement plus faible. Au contraire, la position du point correspondant à l'acétonitrile montre que la liaison pontale CC—H... doublet π de C≡N est plus forte que la liaison pontale CC—H...doublet π de C≡C.

(1) B. Wojtkowiak et R. Romanet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2865.

(2) A. D. E. Pullin, *Spectroch. Acta*, 13, 1958, p. 125-138.

(3) Par exemple : M. L. Josien et N. Fuson, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1169 et 1264; M. L. Josien, J. P. Leickmann et N. Fuson, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 188.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Caen.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Étude de la résonance paramagnétique électronique de l'ion* Cu^{++} *du sulfate de cuivre dilué magnétiquement dans un monocristal de sulfate de magnésium heptahydraté.* Note (*)

de Mlle **Anne-Marie Duclaux** et M. **Gaston Raoult**, transmise par M. Louis Néel.

Une étude a été faite de la résonance paramagnétique électronique de l'ion Cu^{++} dilué dans un cristal d'epsomite $MgSO_4$, 7 H_2O, à 90° K. Les déplacements des raies sont en accord avec la structure cristalline, et l'on observe un effet du moment quadrupolaire du noyau.

Cristallographie. — Le sulfate de cuivre peut donner des cristaux mixtes heptahydratés avec certains sulfates de métaux bivalents. L'évaporation à 20° C, d'une solution de sulfates de magnésium et de cuivre (à 10 % de cuivre) a fourni des germes cristallins que nous avons fait croître par cette même méthode.

Les cristaux mixtes obtenus possèdent la forme indiquée par les cristallographes pour $Mg\,SO_4$, $7H_2\,O$ (1). Ils contiennent environ 17 atomes de cuivre pour 1000 de magnésium. Ils appartiennent au système orthorhombique. La maille élémentaire a les dimensions données pour $MgSO_4$, 7 H_2O pur (2). Quatre molécules forment cette dernière, comme dans le cas de $NiSO_4$, 7 H_2O (3) et chaque atome métallique est le centre d'un octaèdre de molécules d'eau.

Étude en résonance paramagnétique électronique. — Ces cristaux ont été étudiés à l'aide du spectrographe du Laboratoire de Radioélectricité (4), à une fréquence de 9 500 Mc.

A la température ordinaire, il existe une raie unique très large, dont la position varie légèrement avec l'orientation.

Résultats obtenus a 90° K. — 1° *Rotation autour de l'axe b du cristal*, le champ magnétique étant dans le plan *ac*.

Si le champ magnétique est parallèle aux axes *a* ou *c*, on observe quatre raies. Pour toutes les autres directions, leur nombre est supérieur. L'étude en fonction de l'orientation en a été faite et elle est assez complexe.

2° *Rotation autour de l'axe c*, le champ magnétique étant dans le plan *ab*.

La position des raies a été portée suivant le rayon vecteur (*fig.* 1) (l'origine étant prise à 2 600 gauss). L'angle θ est l'angle du champ magnétique avec l'axe *b*. Les phénomènes sont plus simples que dans le cas précédent.

L'ensemble des courbes possède les axes *a* et *b* comme axes de symétrie. Lorsque θ est compris entre 0 et 50°, on observe huit raies qui se coupent à 0, 15, 30 et 45° pour en donner respectivement 4, 5, 6 et 7. Dans cet intervalle, et les trois autres symétriques, il est possible de considérer deux réseaux de quatre raies (sensiblement équidistantes aux environs de l'axe *b*). Leurs axes sont respectivement à + 20 et — 20° de *b* et *a*.

Vers 50°, chacune des quatre raies du système de courbes dont les champs sont les plus élevés, se dédouble, tandis que les quatre autres restent simples (*fig.* 2). Il est difficile de suivre à l'oscillographe certaines des huit composantes obtenues. L'allure de leur déplacement est tracée en traits plus légers sur le diagramme. Les points expérimentaux ont été déterminés d'après plusieurs séries d'enregistrements graphiques.

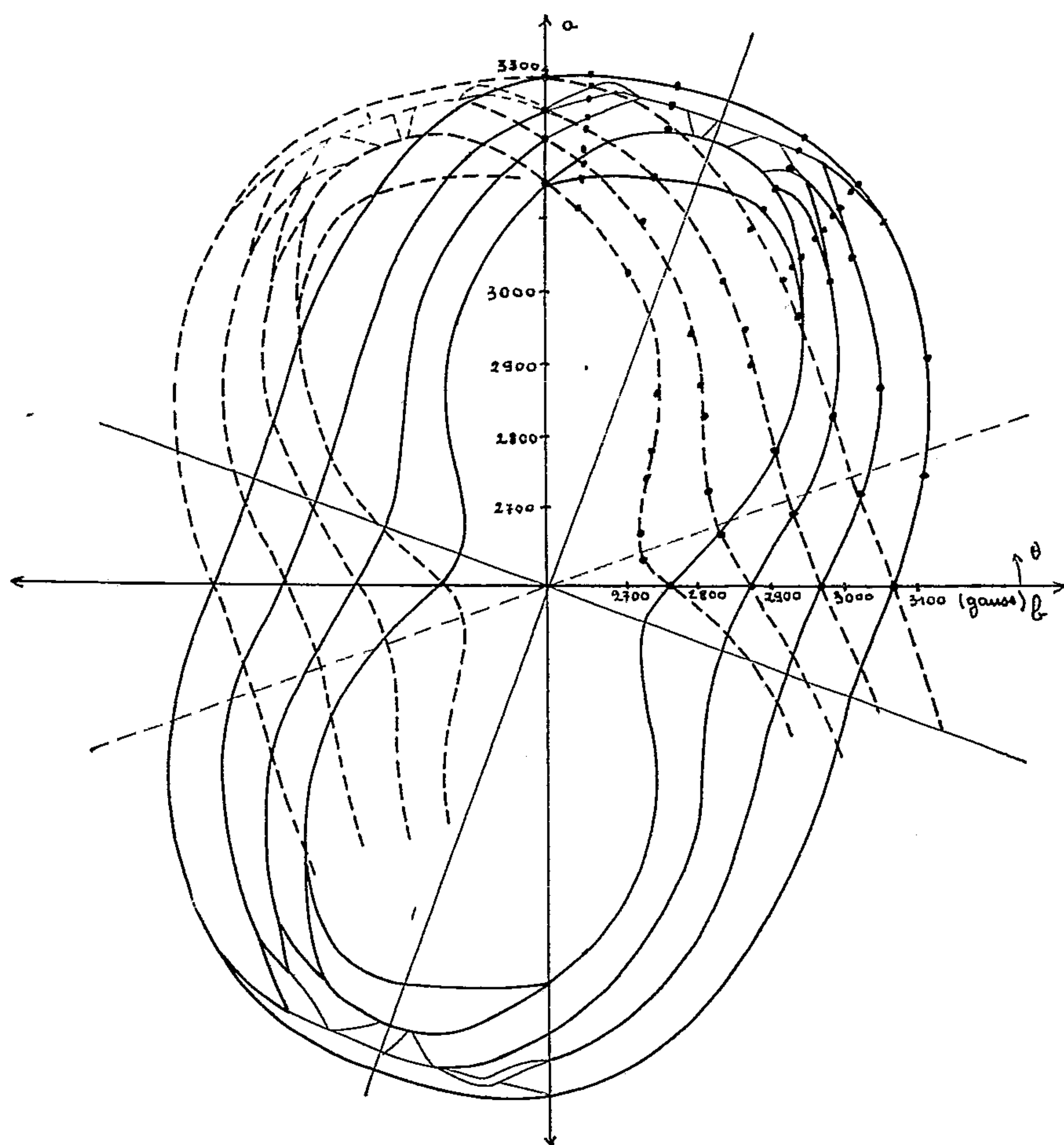


Fig. 1.

A $\theta = 90°$, les raies se regroupent en quatre qui semblent doubles.

Si l'axe *c* du cristal n'est pas exactement parallèle à l'axe de rotation, les huit raies obtenues entre 0 et 45° sont toutes légèrement dédoublées.

Les directions des projections dans le plan *ab* des axes tétragonaux du champ cristallin sont parallèles deux à deux, et elles font respectivement avec l'axe *b* des angles de l'ordre de + 20 et — 20°.

Lorsque le champ magnétique est parallèle à l'une de ces directions, par exemple s'il est à — 20° de *b*, le réseau correspondant, indiqué en traits pleins sur la figure 1, est constitué des quatre raies caractéristiques

de la structure hyperfine du cuivre de spin nucléaire 3/2 (pour les deux isotopes), suivant la règle de sélection $\Delta M_I = 0$.

Quand l'angle θ^* de l'axe tétragonal considéré et du champ magnétique dépasse 70° (soit $\theta = 50°$), les raies se dédoublent; lorsqu'on approche de $\theta^* = 90°$ ($\theta = 70°$), elles se regroupent pour ensuite se séparer jusqu'à $\theta^* = 110°$ ($\theta = 90°$) où les deux réseaux donnent quatre raies doubles.

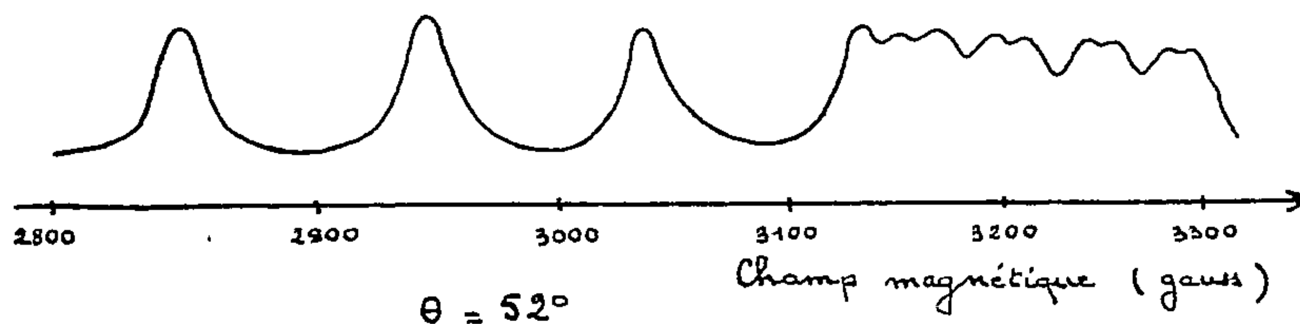


Fig. 2.

Si le champ magnétique est normal à un axe tétragonal, l'interaction magnétique et l'interaction du moment quadrupolaire sont du même ordre de grandeur, il apparaît des transitions telles que $\Delta M_I \neq 0$. Quand le champ est parallèle à l'axe tétragonal, l'interaction magnétique est la plus importante et seules sont permises les transitions $\Delta M_I = 0$.

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par Ingram (5) dans son étude à 20° K des cristaux de $CuSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $6H_2O$ dilués dans le sel de zinc.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) *Dana's System of Mineralogy.*
(2) Barnes et Hunter, *Nature*, 130, 1932, p. 96.
(3) Beevers et Schwartz, *Z. Krystallogr.*, 91, 1953, p. 157.
(4) Berthet, Blanc, Grangeon et Raoult, *Extrait des Archives des Sciences*, 12, 1959, p. 226.
(5) Ingram, *Proc. Phys. Soc.*, A 62, 1949, p. 664.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Électromigration en contre-courant dans des mélanges d'halogénures fondus.* Note (*) de MM. **Jacques Perie** et **Marius Chemla**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Au cours d'expériences d'électromigration en contre-courant dans des mélanges LiBr-KBr fondus, il a été constaté que la séparation entre KBr et LiBr n'est que partielle, alors que la séparation des isotopes ^{6}Li-^{7}Li se poursuit jusqu'à atteindre des facteurs extrêmement élevés. Des résultats analogues sont obtenus avec des mélanges LiBr-NaBr. Ces phénomènes seraient liés à l'existence d'associations ioniques équilibrées dans le bain fondu.

La technique d'électromigration en contre-courant mise au point par Klemm [1] possède l'avantage de pouvoir être utilisée pour la production d'isotopes séparés. Mais, pour la séparation des isotopes du lithium par exemple, la technique de Klemm présente l'inconvénient de nécessiter des températures élevées, ce qui soulève de gros problèmes de corrosion des matériaux utilisés; la théorie du phénomène paraissant exiger l'emploi de sels purs.

Dans nos expériences, nous avons cependant pu obtenir des séparations des isotopes du lithium par électromigration en contre-courant dans des mélanges fondus de BrLi-BrK et BrLi-BrNa à point de fusion relativement bas. Nous avons en effet observé que la séparation des constituants du mélange n'est que partielle alors que la séparation des isotopes se poursuit jusqu'à atteindre des enrichissements extrêmement élevés. Notre étude a été effectuée sur des bromures fondus car le brome liquide peut être condensé et recyclé sans difficulté. La plupart de nos expériences ont été effectuées dans des appareils semblables à celui décrit dans un brevet d'invention [2] déposé par le Commissariat à l'Énergie atomique pour protéger ces résultats.

Dans l'une de nos expériences effectuée à environ 450°, la cellule est chargée avec un mélange constitué par 68 % de BrLi et 32 % de BrK en poids, c'est-à-dire que le rapport BrLi/BrK en poids initial est de 2,12. La composition isotopique initiale du lithium est telle que $^{7}Li/^{6}Li = 11,7$. Le diaphragme constitué de zircon a une longueur de 26 cm et est disposé de façon telle que le volume anodique est de 1,14 cm³. Le volume cathodique contient environ 8 cm³ de sel. La tension appliquée entre anode et cathode est égale à 70 V et le courant d'électrolyse est de 0,7 A. Dans de telles conditions, nous avons constaté que le compartiment anodique s'appauvrit légèrement en BrLi pendant la première semaine jusqu'à ce que le rapport BrLi/BrK atteigne la valeur de 1,75. Puis ce rapport est resté stable pendant toute la durée de l'expérience (*fig.* 1). Par contre, le rapport $^{7}Li/^{6}Li$ a continué à croître exponentiellement avec le temps comme le montre la figure 2 où les ordonnées sont portées en échelle logarithmique : au bout d'une semaine de fonctionnement, le rapport $^{7}Li/^{6}Li$

atteignait la valeur de 30,0; au bout de six semaines, on obtient $^7Li/^6Li$ = 3 500. Pour tenter d'expliquer pourquoi les sels BrLi et BrK ne se séparent pas, nous avons figé l'appareil par refroidissement, puis le diaphragme a été découpé en tranches d'environ 1 cm et la composition du sel a été déterminée tout le long du diaphragme. Il a été alors constaté que le rapport $^7Li/^6Li$ varie exponentiellement en fonction de la distance au compartiment cathodique, le rapport $^7Li/^6Li$ dans ce dernier étant égal à 6,6. Par contre, le rapport BrLi/BrK est constant tout le long du diaphragme et est égal à 1,7; une discontinuité apparaît juste au voisinage

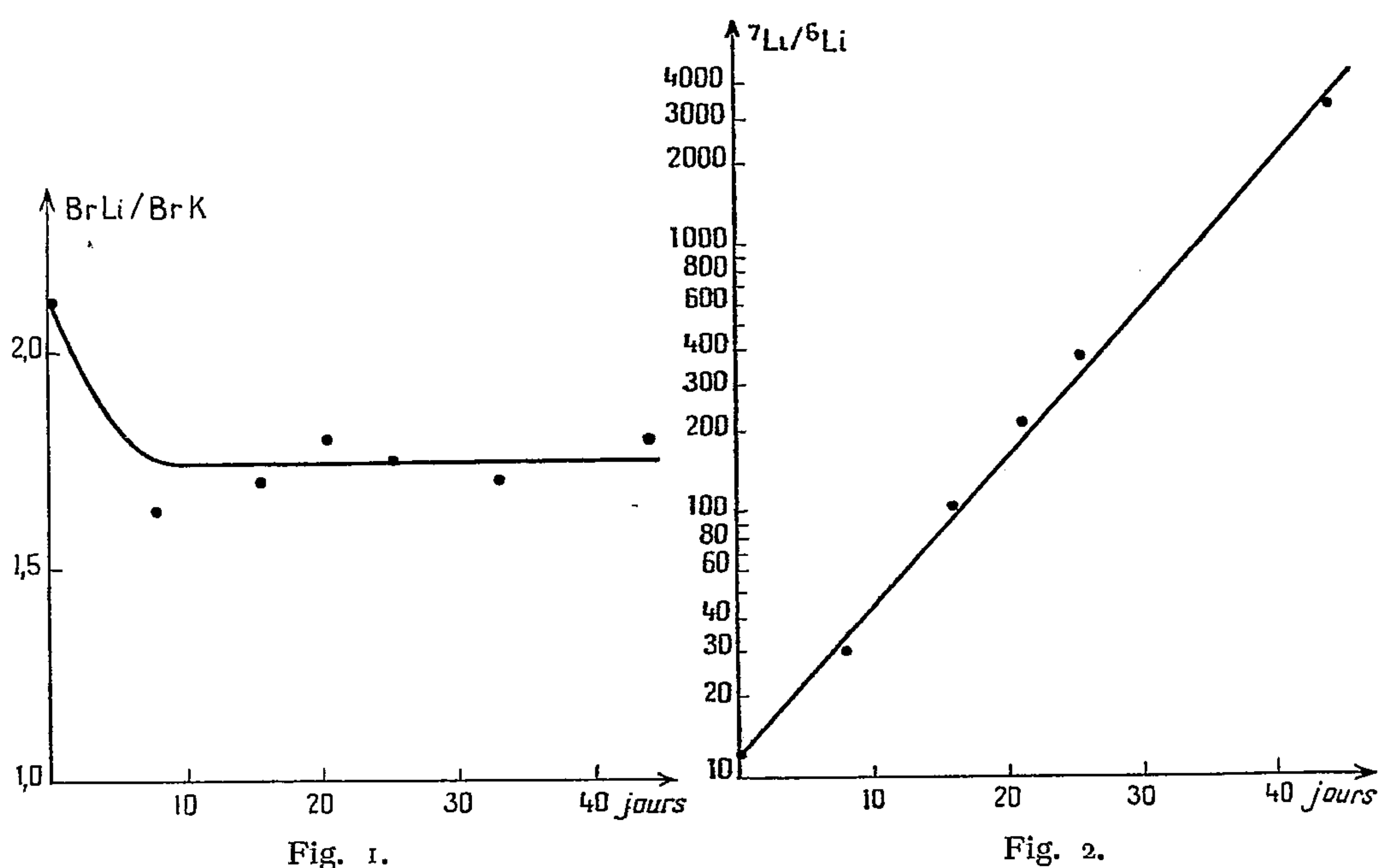


Fig. 1.

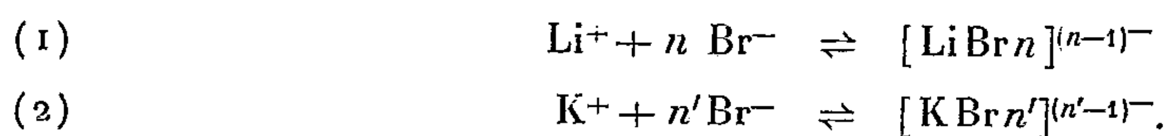
Fig. 2.

du compartiment cathodique où le rapport BrLi/BrK atteint la valeur de 2,5. Ce résultat semble signifier que dans un mélange de BrLi et BrK tel que BrLi/BrK = 1,7, la mobilité de l'ion K^+ est égale à la mobilité de l'ion Li^+.

Afin de déterminer si ce phénomène d'égalisation des vitesses de migration est une propriété exclusive des mélanges BrLi et BrK, nous avons effectué une expérience d'électromigration en contre-courant analogue avec un mélange BrLi-BrNa tel que le rapport initial BrLi/BrNa en poids est égal à 3,5. L'expérience a été effectuée à la température de 540° C dans une cellule en U telle que le volume anodique est égal à 5,3 cm³, le volume cathodique 7,6 cm³; le diaphragme est long de 16 cm, la tension appliquée est de 25 V, le courant d'électrolyse, 0,6 A. Nous avons observé que pendant les dix premiers jours, le compartiment anodique s'est appauvri en BrLi jusqu'à ce que le rapport BrLi/BrNa ait atteint la valeur 2,5 tandis qu'au compartiment cathodique le même rapport a atteint la valeur

de 3,75. A partir de ce moment, la composition des bains en BrLi et BrNa ne varie plus. Par contre, le rapport $^{7}Li/^{6}Li$ continue à varier. Sa valeur initiale était de 12,57; au bout de 10 jours, ce rapport atteint les valeurs de 23,1 au compartiment anodique et 11,3 au cathodique; puis, au bout de 30 jours, le rapport $^{7}Li/^{6}Li$ devient égal à 80,0 au compartiment anodique et à 9,82 au cathodique. Il apparaît donc que, dans le mélange BrLi-BrNa de rapport BrLi/BrNa égal à 2,5, la mobilité des ions Li devient égale à celle des ions Na.

Pour interpréter ces résultats, nous admettons qu'à chaque instant une partie des ions alcalins est emprisonnée par une cage d'ions Br^- attirés par les forces électrostatiques; de telles associations résulteraient d'équilibres statistiques tels que


(1) $$Li^+ + n\,Br^- \rightleftharpoons [LiBr_n]^{(n-1)-}$$

(2) $$K^+ + n'Br^- \rightleftharpoons [KBr_{n'}]^{(n'-1)-}.$$

Les ions associés ne peuvent pas migrer dans le champ électrique. Seuls les ions libres participeraient à la conduction de telle sorte que si V est la mobilité réelle des ions libres dont la proportion dans le bain est α, la mobilité apparente mesurée est alors égale à

$$v = V\alpha.$$

Dans les équations (1) et (2), les nombres n et n' sont voisins du nombre de coordination, c'est-à-dire de l'ordre de 6. De notre hypothèse, nous tirons les conclusions suivantes : Dans BrLi pur les ions Li^+ attirent très fortement les ions Br^-, mais comme il faut plusieurs Br^- pour emprisonner un Li^+ il n'y a pas assez d'ions Br^- disponibles, de sorte qu'une grande partie des ions Li^+ est libre et leur mobilité v est donc élevée; il en est de même des mélanges riches en BrLi où, comme nous l'avons constaté expérimentalement, les ions Li^+ migrent plus vite que les ions K^+. Par contre, dans les mélanges BrLi-BrK riches en BrK, les ions K^+ exercent une attraction électrostatique plus faible, de sorte que les ions Br^- apportés par le BrK sont utilisés pour emprisonner les ions Li^+ dont la mobilité v devient alors plus faible.

Cette dernière conclusion a été vérifiée expérimentalement : en effet, au cours d'une électromigration en contre-courant effectuée sur un mélange BrLi-BrK dont le rapport initial était égal à 1, nous avons constaté que le compartiment anodique s'est enrichi en BrLi (contrairement à la première expérience) jusqu'à ce que le rapport BrLi/BrK ait atteint la valeur 1,8 qui correspond à l'égalisation des vitesses de migration.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) A. Klemm et E. U. Monse, *Z. Naturforsch.*, 12 *a*, 1957, p. 319.

(2) Brevet français n° 1.216.418 (Commissariat à l'Énergie atomique).

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrolyse du trichlorure de vanadium en milieu fondu.* Note (*) de Mlle **Claude Grena** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

La préparation de vanadium par électrolyse ignée a été étudiée dans un bain de trichlorure de vanadium dissous dans du chlorure de potassium. Les influences de la température de la densité de courant et de la composition ont été examinées. Une interprétation du mécanisme de la décharge a été déduite du tracé des courbes I(U).

L'électrolyse de sels fondus non oxygénés de vanadium n'a jusqu'à ce jour été que peu étudiée. Blue et Baker [1] utilisent l'électrolyse de dichlorure de vanadium dissous dans du chlorure de sodium, avec anode soluble en vanadium, comme méthode d'affinage de ce métal. Aussi paraissait-il intéressant d'étudier la décomposition électrolytique d'un chlorure de vanadium à haute température. Ce mode de préparation est devenu courant pour les métaux de transition voisins du vanadium.

Le bain d'électrolyse est constitué par du trichlorure de vanadium, dissous dans du chlorure de potassium. En raison de l'affinité très grande du vanadium pour l'oxygène et de l'instabilité du trichlorure en présence d'air ou d'humidité, l'opération s'effectue sous atmosphère inerte.

L'enceinte fermée du four d'électrolyse peut être soit vidée (10^{-1} mm Hg), soit remplie d'argon. Le creuset de graphite de 50 mm de diamètre, contenant le bain préparé en atmosphère inerte, sert d'anode. La cathode centrale est constituée par une tige de molybdène (3,5 mm de diamètre), encastrée dans une baguette de graphite, pour protéger le molybdène contre l'action corrosive du chlore. Le four est chauffé sous vide jusqu'à 300-400° C, puis sous argon jusqu'à la température d'électrolyse. L'essai est mené à intensité constante, jusqu'à épuisement du bain en sel de vanadium. La cathode, sortie du bain, est mise à refroidir sous argon.

Le vanadium est obtenu sous forme d'aiguilles agglomérées en une boule à la cathode. Les sels retenus dans la boule cathodique sont dissous par traitement à l'eau. Le métal obtenu peut titrer plus de 99 % V.

Le tableau résume l'influence des conditions opératoires sur le rendement Faraday.

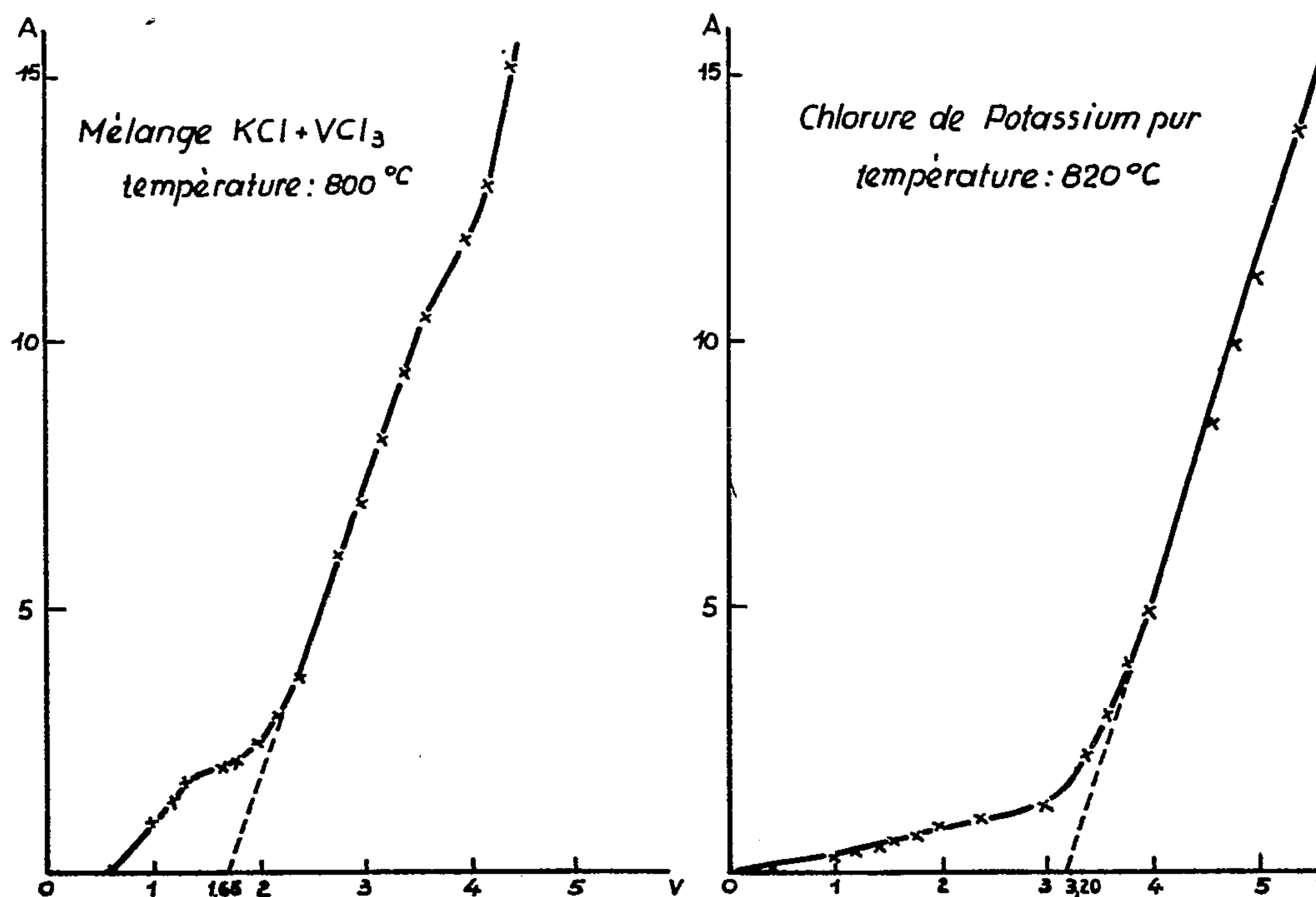
N^os^.	Teneur du bain en VCl_3 pour 100 g de KCl.	Température (°C).	Intensité (A).	Tension d'électrolyse (V).	Rendement (%).	Analyse (V %).
1.....	VCl_3 : 10 g	780	7	3,0	60,8	95
2.....	VCl_3 : 10 g	800	15	4,3	55,5	99,5
3.....	VCl_3 : 10 g	800	10	3,9	62	99,6
4.....	VCl_3 : 15 g	800	10	3,5	36,9	94,5

On constate que le rendement n'est que peu affecté par la densité de courant (essais n°s 1 et 2). Une élévation de la température (> 800° C)

augmente les pertes en métal par redissolution dans le bain. De même une augmentation de la teneur en trichlorure du bain fait baisser le rendement (essais nos 3 et 4).

Ces essais montrent la possibilité d'obtenir du vanadium en poudre par électrolyse de son trichlorure dissous dans du chlorure de potassium. Les conditions opératoires les plus favorables à cette préparation se trouvent réunies dans l'essai n° 3 : intensité égale à 10 A, température peu supérieure au point de fusion du chlorure de potassium pur, teneur du bain en trichlorure suffisante pour recueillir du métal, mais assez faible pour ne pas favoriser les réactions entre le métal déposé et le bain.

En vue d'expliquer le mécanisme du dépôt du vanadium, les courbes $I = f(U)$ ont été tracées sur le mélange $KCl + VCl_3$ (10 % en poids de VCl_3) et sur le chlorure de potassium pur au voisinage de 800° C.



L'extrapolation de ces courbes pour une intensité nulle donne les tensions minimales d'électrolyse :

pour le mélange $KCl + VCl_3$ à 10 % : $e'_0 = 1,65$ V;

pour KCl : $e'_0 = 3,20$ V.

Dans les deux cas, on recueille du chlore à l'anode. L'écart entre ces valeurs est suffisamment grand pour montrer que la nature du cation déchargé n'est pas la même.

L'une de nous [2] a décelé l'existence du complexe K_3VCl_6 dans ces bains. L'ionisation du complexe donne naissance à l'anion VCl_6^{3-} qui se

dissocie partiellement en ions simples. La décharge cathodique primaire du vanadium se poursuit jusqu'à épuisement du bain en vanadium. On constate alors qu'à la fin de l'électrolyse la tension monte et atteint la valeur qui caractérise la décharge du potassium.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) D. D. Blue et D. H. Baker, *Proc. 2nd U. N. Intern. Conf. atom. energy*, Geneva, 28, 1958, p. 319.

(2) Cl. Grena, *Bull. Soc. Chim.*, avril 1960, p. 655.

PHOTOCHIMIE. — *Sur la photolyse de l'hexachloracétone en phase vapeur.* Note de Mme **Simone Hautecloque**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude expérimentale de la photolyse de l'hexachloracétone met en évidence l'existence de deux mécanismes selon le domaine de température — A 183 et 275°C, le rendement quantique est indépendant de la concentration — A 325°C, sa valeur est plus élevée et dépend de la concentration.

La photolyse de l'hexachloracétone paraît intéressante pour la production de radicaux CCl_3 en vue de l'étude de certaines de leurs réactions. Elle n'avait fait jusqu'ici l'objet d'aucune recherche.

Dans nos expériences, nous nous sommes attachée à préciser les conditions de formation du radical CCl_3, à diverses températures. La vapeur d'hexachloracétone est introduite dans une cuve cylindrique en quartz chauffée par un four électrique. Le rayonnement utilisé, situé dans la région de 3 130 Å, est obtenu en filtrant l'émission d'un brûleur à vapeur de mercure. La quantité de rayonnement traversant la cuve est de l'ordre de 10^{17} quanta/s. L'énergie absorbée est environ 10 % de l'énergie incidente. Les irradiations ont été effectuées à 183, 275 et 325° C. Les concentrations d'hexachloracétone ont varié entre 10^{-7} et 20.10^{-7} mole/cm³. La photolyse a été suivie par la mesure des pressions d'oxyde de carbone produit. Les déterminations ont été faites après condensation à — 180° C des vapeurs présentes dans la cuve à photolyse. Les pressions totales, après réchauffement à la température ambiante, ont d'autre part été mesurées.

Tableau I.

Effet de la concentration sur la vitesse de formation de CO.

Température (°C).	Hexachlor-acétone (mole/cm³.10⁸).	CO (mole/cm³.10⁸).	CO mm/Hg.	Pression totale (mm/Hg).	ΦCO.
183	32,4	1,24	0,11	1,39	0,68
	48,3	2,24	0,21	1,0	0,52
	88,8	2,88	0,27	1,74	0,52
	110,0	4,91	0,46	1,86	0,46
	114,3	4,91	0,46	2,48	0,41
	144,9	4,48	0,42	2,40	0,61
					(moyenne 0,5 ± 0,1)
275	49,9	3,52	0,33	1,58	0,6
	96,1	2,99	0,28	1,55	0,4
	131,7	4,70	0,44	2,09	–
325	9,6	1,24	0,11	0,54	1,15
	64,8	7,87	0,73	2,01	1,35
	71,1	9,11	0,85	2,28	1,69
	148,4	21,13	1,68	4,45	3,1

TABLEAU II.

Effet de la température sur la vitesse de formation de CO.

Température (°C).	Hexachloracétone (mole/cm³.10⁸).	CO (mole/cm³.10⁸).	CO mm/Hg.	Pression totale (mm/Hg).	ΦCO.
183..........	88,8	2,88	0,27	1,74	0,52
275..........	96,1	2,99	0,28	1,55	0,4
325..........	71,1	9,11	0,85	2,28	1,61
183..........	132,5	6,20	0,58	2,23	0,6
275..........	131,7	4,70	0,44	2,09	-
325..........	148,4	21,13	1,68	4,45	3,1
183..........	48,3	2,24	0,21	1,00	0,52
275..........	49,8	3,52	0,33	1,58	0,61
325.	64,8	7,87	0,73	2,01	1,35

Nous avons vérifié que la production d'oxyde de carbone dans les différentes conditions de photolyse est proportionnelle à la durée d'irradiation. L'effet de la concentration et de la température a été étudié pour une même durée d'irradiation de 2 h. Les rendements quantiques, exprimés en unités arbitraires, ont été déduits de mesures actinométriques effectuées à la sortie de la cuve. Il s'agit des rendements en oxyde de carbone formé. Les principaux résultats sont donnés dans les tableaux ci-dessus.

Il apparaît que, dans le domaine de pression étudié, la quantité d'oxyde de carbone formé croît avec la concentration d'hexachloracétone. Il en est de même pour la pression totale, qui correspond aux pressions partielles de la cétone non photolysée (tension de vapeur saturante à 25° C), de l'oxyde de carbone, et des autres produits volatils. La pression des produits volatils augmente à peu près dans les mêmes proportions que celle de l'oxyde de carbone, pour une température donnée. On peut alors supposer que les produits de photolyse restent les mêmes aux différentes concentrations.

Aux températures de 183 et 275 °C, le rendement quantique, de valeur 0,5 $\pm$ 0,1, est indépendant de la concentration. A 325 °C, sa valeur croît avec la concentration. Cette variation s'observe parallèlement à un accroissement important de la vitesse de formation d'oxyde de carbone, pour la même température.

Le processus primaire de la réaction photolytique conduit à la formation de radicaux CCl_3 et CCl_3CO. Suivant les conditions de température et de pression, des réactions secondaires de dimérisation, d'enlèvement d'atome Cl et de recombinaison, qui conduisent à la formation de produits tels que C_2Cl_6 $(CCl_3CO)_2$, CCl_4, sont susceptibles de se produire ainsi que la décomposition de CCl_3CO. L'augmentation du rendement quantique et la production accrue d'oxyde de carbone peuvent être attribuées à cette dernière réaction.

Un effet analogue a été observé avec le radical acétyle par H. W. Anderson et G. K. Rollefson [1] qui ont signalé la diminution de la réaction de dimérisation de ce radical sous l'effet de l'augmentation de la température. A 120° C, il ne se forme plus de diacétyle.

L'étude de la nature et des conditions de formation des différents produits de la photolyse de l'hexachloracétone est en cours.

(1) H. W. Anderson et G. K. Rollefson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 816.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Contribution à l'étude des complexes de l'histidine et du cuivre en milieu alcalin.* Note de Mme **Suzanne Valladas-Dubois**, présentée par M. Paul Pascal.

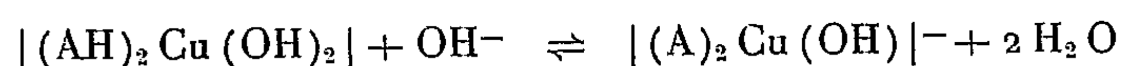
Dans un travail antérieur [1], j'ai signalé que les complexes cupriques de l'histidine, en milieu neutre, donnaient des solutions d'un bleu profond et intense. Toutefois, quand l'alcalinité augmente, le bleu s'assombrit et, en vieillissant, les solutions virent au vert, même au brun, en laissant souvent déposer un composé brun.

Cette évolution a été suivie par des mesures physicochimiques.

1. *Mesures au temps initial.* — J'ai abordé cette étude en déterminant, pour plusieurs dilutions, la courbe de titrage par la soude de différents mélanges histidine, $CuSO_4$, et en suivant parallèlement les variations de l'absorption lumineuse. Toutes les mesures ont été faites à la force ionique $\mu = 1$.

a. Rapport 1 mol histidine/1 mol $CuSO_4$. — On observe deux points d'inflexion respectivement pour 1 et 2 équiv OH^-/AH (AH schématise la forme neutre de l'histidine), on peut interpréter leur présence en tenant compte de l'ionisation des fonctions acides de l'histidine : le groupe carboxyle et le groupe imino du noyau imidazole, rendu faiblement acide en présence d'ions complexants. On observe la précipitation d'un monohistidinate de cuivre pour $1,1 < \bar{n} < 2,4$ [2].

b. Rapport 2 mol histidine/1 mol $CuSO_4$. — On observe pour $\bar{n} = 1$ un premier point d'inflexion dû au complexe $|(AH)_2Cu(OH_2)|$ (complexe 1), déjà mentionné [1], et pour $\bar{n} = 1,5$ un deuxième très faible qui correspondrait à un nouveau composé basique (complexe 2), formé suivant la réaction



$$|(AH)_2Cu(OH)_2| + OH^- \rightleftharpoons |(A)_2Cu(OH)|^- + 2H_2O$$

et nécessitant un grand excès de soude pour se former.

L'allure des courbes de titrage des mélanges contenant un plus grand excès d'histidine par rapport au cuivre, permet de confirmer les résultats précédents.

J'ai suivi parallèlement l'absorption lumineuse du mélange 2 mol (histidine + 1 équiv NaOH), 1 mol $CuSO_4$, alcalinisé progressivement par la soude. L'absorption croît jusqu'au voisinage de $\bar{n} = 1,5$, puis tend à se palier dès la formation du complexe 2.

L'existence du complexe 2 a été encore confirmée grâce à la méthode des variations continues appliquée à l'absorption de solutions équimoléculaires de $|(AH)_2Cu(OH)_2|$ (complexe 1) et de NaOH. Indépendamment de la longueur d'onde et de la concentration, on observe un

maximum d'absorption accusé pour 50 % NaOH, ce qui corrobore la formation du complexe 2, suivant la réaction d'équilibre déjà citée.

Monohistidinate de cuivre. — La soude précipite dans les solutions équimoléculaires d'histidine et de $CuSO_4$ un composé bleu clair, amorphe, insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès de soude. Lavé et séché à poids constant sur P_2O_5, ce composé correspond à la formule $(C_6H_7O_2N_3)$ Cu, 2 H_2O. La courbe de décomposition thermogravimétrique a donné jusqu'à 100° une diminution de poids de 13,2 %, soit bien à la perte de 2 mol H_2O, laquelle se fait en deux temps. Le composé anhydre est vert olive.

2. *Étude du vieillissement des solutions.* — Les solutions ci-dessus évoluent avec le temps, ce vieillissement a été étudié par des mesures d'absorption, de pH, et par la polarographie. La transformation est d'autant plus rapide que la solution est concentrée et de degré d'alcalinité élevé. J'ai étudié l'évolution du spectre d'absorption du complexe 2 : coloré en bleu, ce complexe est caractérisé par une bande située entre 0,5 et 0,8 μ, dont le maximum est à 0,63 μ, et par une absorption continue dans l'ultraviolet.

Avec le temps, la solution virant au vert et même au brun, ce spectre se modifie totalement, la bande disparaît et l'on observe un accroissement progressif de l'absorption dans tout le domaine spectral. Après 24 h, une faible bande apparaît vers 0,35 μ, cette bande se précise avec le temps, puis prend naissance une deuxième bande, laquelle après quelques semaines présente un maximum accusé à 0,285 μ. Après six semaines, les mesures paraissent à l'équilibre pour une solution du complexe 2, à la concentration $1,25.10^{-3}$ M.

Les pH déterminés parallèlement décroissent peu à peu, on aurait une lente hydrolyse.

L'étude polarographique faite simultanément corrobore l'importante transformation réalisée au sein de la solution au cours du vieillissement. Toutes les mesures ont été faites en présence de $NaNO_3$ (1 M). Si le polarogramme de $CuSO_4$ présente une seule vague, caractérisée par le potentiel de demi-vague $E_{1/2} = + 0,02$ V par rapport à l'électrode au calomel saturé, celui du complexe 2, de même teneur en cuivre, est très différent : on observe d'une part une diminution du courant de diffusion i_d, d'autre part un déplacement de $E_{1/2}$ vers les potentiels négatifs, soit $E_{1/2} = -0,368$ V. Dans les vieilles solutions, la transformation est encore plus grande : en plus d'une nouvelle diminution de i_d, il y a dédoublement de la vague en deux vagues sensiblement égales :

$$E'_{\frac{1}{2}} = -0,312 \text{ V}, \qquad E''_{\frac{1}{2}} = -0,625 \text{ V}.$$

Un composé brun peut déposer progressivement dans les solutions précédentes, la solution surnageante devenant verte. L'analyse a donné

pour trois séparations les résultats suivants :

C %.	N %.	H %.	Cu %.	$\frac{C}{N}$.	$\frac{C}{Cu}$.
33,64	19,26	4,54	20,7	2,03	8,6
32,19	18,67	4,23	16,7	2	10,2
34,89	17,36	3,82	18,25	2,34	10,1

Ce composé, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans les solvants organiques, contient environ 2 atomes de cuivre pour 3 mol d'histidine. Il est paramagnétique comme le monohistidinate de cuivre bleu. Mais bien qu'on retrouve le rapport atomique C/N = 2 de la molécule d'histidine, la coloration brune observée permet d'envisager une oxydation de l'acide aminé produisant l'ouverture du noyau, vraisemblablement au niveau du groupe imino. En effet, si dans ce composé brun on sépare le cuivre, le filtrat ne donne pas la courbe de titrage potentiométrique caractéristique de la molécule d'histidine, on ne peut identifier le groupe imidazole.

Cette interprétation est à rapprocher des conclusions que Hearon, Burk et Schade (3) ont tiré de l'étude des complexes de l'histidine et du chlorure cuivreux.

Le spectre d'absorption du composé brun en solution dans les solvants organiques (CCl_4, $ClCH{=}CCl_2$) présente un maximum vers 0,276 μ, tandis que celui de la solution aqueuse brune est situé à 0,285 μ; il paraît vraisemblable que ces deux bandes soient imputables au même groupement, la diminution de la fréquence observée, en passant du solvant organique au milieu aqueux, étant probablement causée par une hydrolyse.

Aux pH alcalins, l'oxydation de l'histidine en présence des sels cuivriques, serait catalysée par les complexes formés au temps initial en solution, elle serait accompagnée d'une réduction partielle du cuivre bivalent en cuivre monovalent.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) S. VALLADAS-DUBOIS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 121.

(2) $\bar{n}$ (nombre d'équivalents de soude consommée) = $x - V.C_{OH^-}$, V étant la dilution de l'histidine.

(3) J. Z. HEARON, D. BURK et A. L. SCHADE, *J. Natl. Cancer. Inst.*, 9, 1949, p. 337.

(*Laboratoire de Chimie C, Sorbonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle phase du système uranium-sélénium, le séléniure* U_3Se_4 *et sa nature chimique.* Note de M. **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

Comme suite à notre étude du système uranium-sélénium, nous avons séparé une nouvelle phase non encore connue jusqu'ici, de formule U_3Se_4. Un composé analogue avait été décrit par R. Ferro (1) dans le système uranium-tellure, savoir U_3Te_4 pour lequel l'auteur avait déterminé la structure cristalline.

Conditions de formation. — Lorsqu'on soumet le séléniure U_2Se_3 (2) ou l'un des composés qui le précèdent dans la série (3), (4), (5) à l'action de la chaleur sous une pression inférieure à 1/1000e mm de mercure, au-delà de 1350° C et au bout de quelques heures une nouvelle phase apparaît à côté du séléniure U_2Se_3. On risque de dépasser cette phase si la température est supérieure à 1450° C.

La mise à profit de l'action réductrice de l'aluminium permet d'abaisser soit la température soit la durée nécessaires à la transformation. Mais nous avons constaté que dans ce cas le produit final contient, en très faible proportion, une impureté métallique. Celle-ci a été séparée et identifiée; il s'agit de l'alliage UAl_3 qui forme de petits cristaux.

L'emploi du graphite pour contenir les produits à traiter est déconseillé. Dans les conditions opératoires précitées le produit se transforme partiellement en carbure d'uranium. Nous avons dû confectionner des nacelles en carbure de titane TiC pour réaliser des préparations souhaitables.

Il arrive quelquefois que le produit fonde au cours du traitement. Ce phénomène paraît être dû à un chauffage brusque des matières premières relativement riches en sélénium. On peut en déduire que la transition U_2Se_3-U_3Se_4 comporte un point eutectique. Les coordonnées de ce point n'ont pas été déterminées mais nous avons remarqué que sa température se situe au-dessous de 1400° C.

Méthode de préparation. — Notre procédé de préparation est ainsi conçu : Dans une nacelle en carbure de titane on place le séléniure d'uranium de départ. Si celui-ci est autre que le séléniure U_2Se_3 on commence par chauffer graduellement, sous vide, jusqu'à 1350° C, température qu'on maintient pendant 1 h. Ensuite, comme pour le cas où l'on partirait directement du séléniure U_2Se_3, on porte la température à 1400° C pour une durée de 2 h.

Analyse chimique. — Nous utilisons avec profit la méthode d'analyse décrite dans une précédente Note (2). C'est ainsi que nous avons pu observer la présence du composé UAl_3 dans certains de nos échantillons. Le réactif qui sert à la destruction du séléniure à analyser est l'acide

chlorhydrique dilué au 1/20. Cet acide attaque très rapidement le séléniure alors que l'alliage en question ne s'y dissout que lentement.

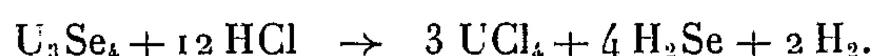
Les résultats d'analyse sont les suivants :

	U %.	Se %.	H_2/U_3Se_4 (moles).
Trouvé................	69,60	31,0	2,03
Théorie pour U_3Se_4.....	69,34	30,66	2

Le séléniure U_3Se_4 forme des cristaux noirs très brillants. L'étude du diagramme Debye-Scherrer de ce composé nous a permis de définir son système cristallin. Comme son homologue U_3Te_4 ([1]), le séléniure U_3Se_4 cristallise dans le système cubique du type Th_3P_4 ; le paramètre du réseau est $a = 8{,}804$ Å. La densité calculée avec quatre molécules par maille est de 10,02 g/cm^3 ; expérimentalement nous avons trouvé $d_4^0 = 10{,}07$.

A l'état solide, le séléniure U_3Se_4 est conducteur de l'électricité.

Propriétés et nature chimiques. — Les acides chlorhydrique et acétique. même très dilués, attaquent facilement le séléniure U_3Se_4 ; parmi les produits obtenus, l'hydrogène est le plus remarquable :



$$U_3Se_4 + 12\,HCl \rightarrow 3\,UCl_4 + 4\,H_2Se + 2\,H_2.$$

Le séléniure U_3Se_4 est doué d'un fort pouvoir réducteur. Entre autres réactions nous pouvons signaler celle avec le ferricyanure de potassium : l'ion ferricyanure se réduit en ion ferrocyanure alors que l'uranium se transforme en ion uranyle; l'ensemble précipite sous forme de ferrocyanure d'uranyle, brun. Le sélénium n'intervient pas dans la réaction et on le retrouve à l'état élémentaire.

On note que, dans le cas présent, la réduction des acides chlorhydrique et acétique est un critère du caractère métallique. D'autre part l'attribution d'un état d'oxydation normal à l'uranium pour établir la neutralité des charges dans le séléniure U_3Se_4 est impossible. Néanmoins il y aurait une explication à envisager : la formule U_3Se_4 étant équivalente de U_2Se_3 + USe, on pourrait penser que le réseau de U_3Se_4 comporte deux espèces d'ions métalliques : U^{3+} et U^{2+}, les premiers étant deux fois plus nombreux que les seconds. Ceci paraîtrait d'autant plus probable qu'on connaît des composés d'uranium trivalent et que certains auteurs croient à l'existence de l'uranium bivalent.

Une série de recherches ([6]) indépendante de l'action des acides nous a permis de constater que dans le séléniure U_3Se_4 (ainsi que dans les séléniures U_2Se_3 et USe) l'uranium se comporte, au point de vue chimique, comme s'il possédait la valence zéro, de même que le sélénium. Ce résultat nous amène à conclure que ces composés doivent se rapprocher nettement des alliages.

Des considérations ci-dessus, nous pouvons déduire que l'attribution d'une valence « subnormale » telle qu'elle a été imaginée par Fried et

Zachariasen (7) dans le cas des composés similaires de l'uranium devient sans intérêt, du moins dans le cas qui nous occupe. Par contre, le rapprochement du séléniure U_3Se_4, ainsi que les séléniures U_2Se_3 et USe, avec les alliages rend parfaitement compte de l'action très fortement réductrice et de la conductibilité électrique de ces composés.

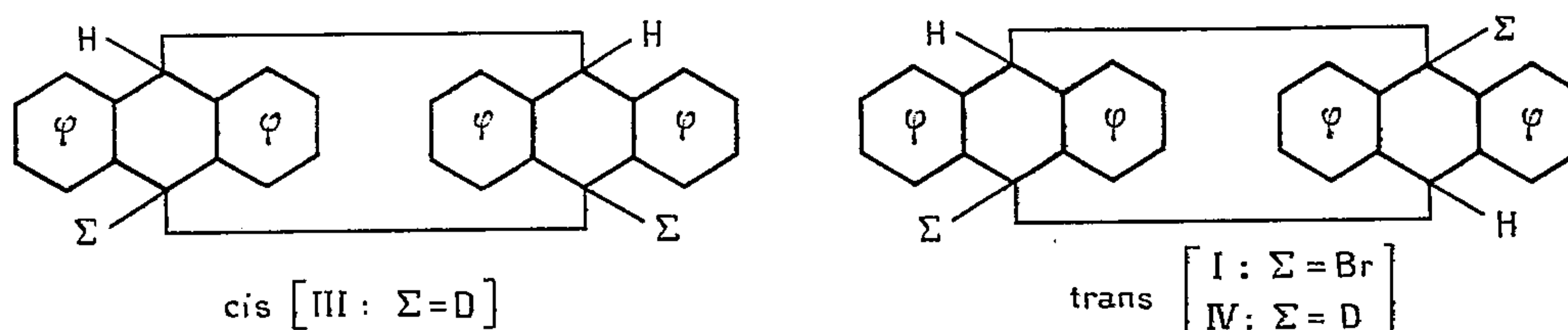
(1) *Z. anorg. allgem. Chem.*, 275, 1954, p. 320.
(2) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 694.
(3) P. KHODADAD et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 462.
(4) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 934.
(5) P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1205.
(6) Résultats à paraître ultérieurement.
(7) *Actes de la conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, 7, 1955, p. 272.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les photodimères cis et trans du deutério-9 anthracène.* Note (*) de MM. **Henri Bouas-Laurent, Raymond Calas**, Mlle **Marie-Louise Josien** et M. **Robert Lalande**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le produit d'irradiation dans l'ultraviolet du deutério-9 anthracène est vraisemblablement un mélange en proportions sensiblement égales des isomères cis et trans; les auteurs le comparent par spectrographie dans l'infrarouge au dimère du deutério-9 anthracène trans pur, préparé par synthèse.

Les photodimères des dérivés anthracéniques mésosubstitués peuvent théoriquement se présenter sous deux formes : cis (« tête à tête ») et trans (« tête à queue »), schématisées comme ci-dessous :



Deux d'entre-nous ([1]) ont démontré que les photodimères du bromo-9 anthracène (I) et du cyano-9 anthracène possèdent la structure trans. De plus, des raisons d'ordre électronique et stérique les ont fait conclure à la généralité de cette structure ([2]).

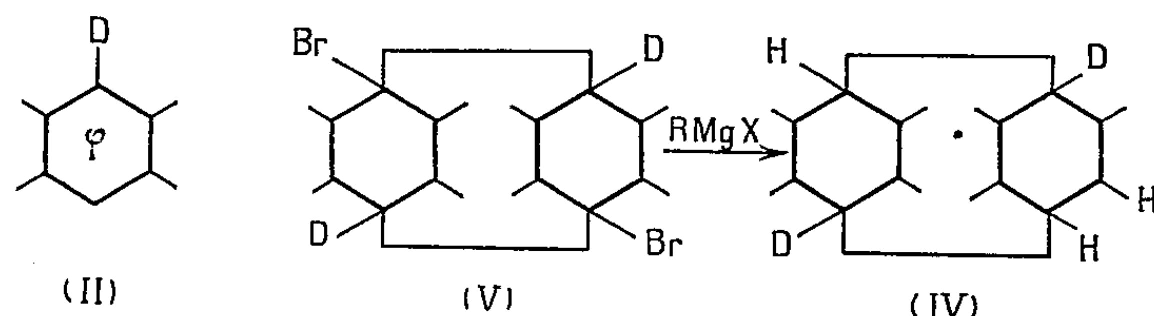
Les mêmes considérations permettent de penser que la photopolymérisation du deutério-9 anthracène conduit à un mélange des deux formes en proportions égales ou très voisines : en effet l'hydrogène et le deutérium ne différant ni par leur structure électronique ni sensiblement par leur volume, la dimérisation ne doit pas, en première approximation, être orientée.

Le deutério-9 anthracène (II) résulte de l'hydrolyse par l'eau lourde (99,75 %), dans un caisson anhydre, du magnésien du bromo-9 anthracène préparé dans un microbroyeur selon la technique de R. Calas et R. Lalande ([3]). (La bande de vibration de valence C—D de (II) en solution dans CCl_4 apparaît à 2 251 cm^{-1} dans le spectre infrarouge.) Photopolymérisé dans le benzène, (II) doit conduire à (III + IV).

D'autre part, nous avons synthétisé le photodimère du deutério-9 anthracène trans pur (IV). Une méthode directe consisterait à préparer le dimagnésien du photodimère (I) et à l'hydrolyser par l'eau lourde; or l'action du magnésium sur (I) ne donne pas le dimagnésien.

Nous avons alors abordé le problème par une autre voie, en prenant comme point de départ le dimère du bromo-9 deutério-10 anthracène (V), déjà signalé par D. E. Applequist ([4]), de structure trans comme précisé ci-dessus. (La bande correspondant à la vibration de valence C—D est située à 2 199 cm^{-1} dans le spectre infrarouge.)

Afin de remplacer dans (V) le brome par l'hydrogène, nous avons mis à profit un résultat nouveau obtenu au cours d'autres travaux : le traitement de (I) par un organomagnésien mixte en excès conduit, avec un bon rendement et de manière univoque, au dimère de l'anthracène, même avant hydrolyse. Cette réaction, ainsi que l'action du magnésium sur (I) feront l'objet d'une prochaine communication.



En faisant donc agir un excès de IMg CH_3 ou de BrMgC_2H_5 sur (V), nous avons obtenu le dimère du deutério-9 anthracène trans (IV).

Par décomposition thermique (III + IV) d'une part, (IV) d'autre part, donnent naissance au deutério-9 anthracène identifié par spectrographie dans l'infrarouge au deutério-9 anthracène de synthèse. Ce résultat montre qu'en aucun cas il ne s'est produit d'échange isotopique au cours des réactions.

Nous avons comparé le spectre de (IV) avec celui de (III + IV). On observe dans le mélange, outre de légères dissemblances dans la forme des bandes, l'apparition de bandes supplémentaires à 852, 994, 1 193 et 1 221 cm^{-1}. L'absorption caractéristique de la vibration de valence C—D est située à 2 172 cm^{-1} dans (IV) et 2 178 cm^{-1} dans (III + IV). Ces résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'un mélange d'isomères cis et trans : on peut penser en effet que le changement des positions respectives des deux deutériums ne doit pas entraîner de grandes différences dans les spectres.

Remarque. — En raison de leur faible solubilité, les photodimères ont été examinés en pastilles de bromure de potassium à concentration de 1 à 3,5 %.

Les conditions d'enregistrement sont les suivantes :

1° région de 2 100 à 2 200 cm^{-1} : spectromètre « Perkin-Elmer 112 » armé d'un prisme de fluorure de lithium;

2° région de 1 250 à 3 000 cm^{-1} : spectromètre « Perkin-Elmer 21 » armé d'un prisme de fluorure de calcium;

3° région de 650 à 1 500 cm^{-1} : spectromètre « Perkin-Elmer 112 » armé d'un prisme de chlorure de sodium.

(*) Séance du 23 mai 1960.

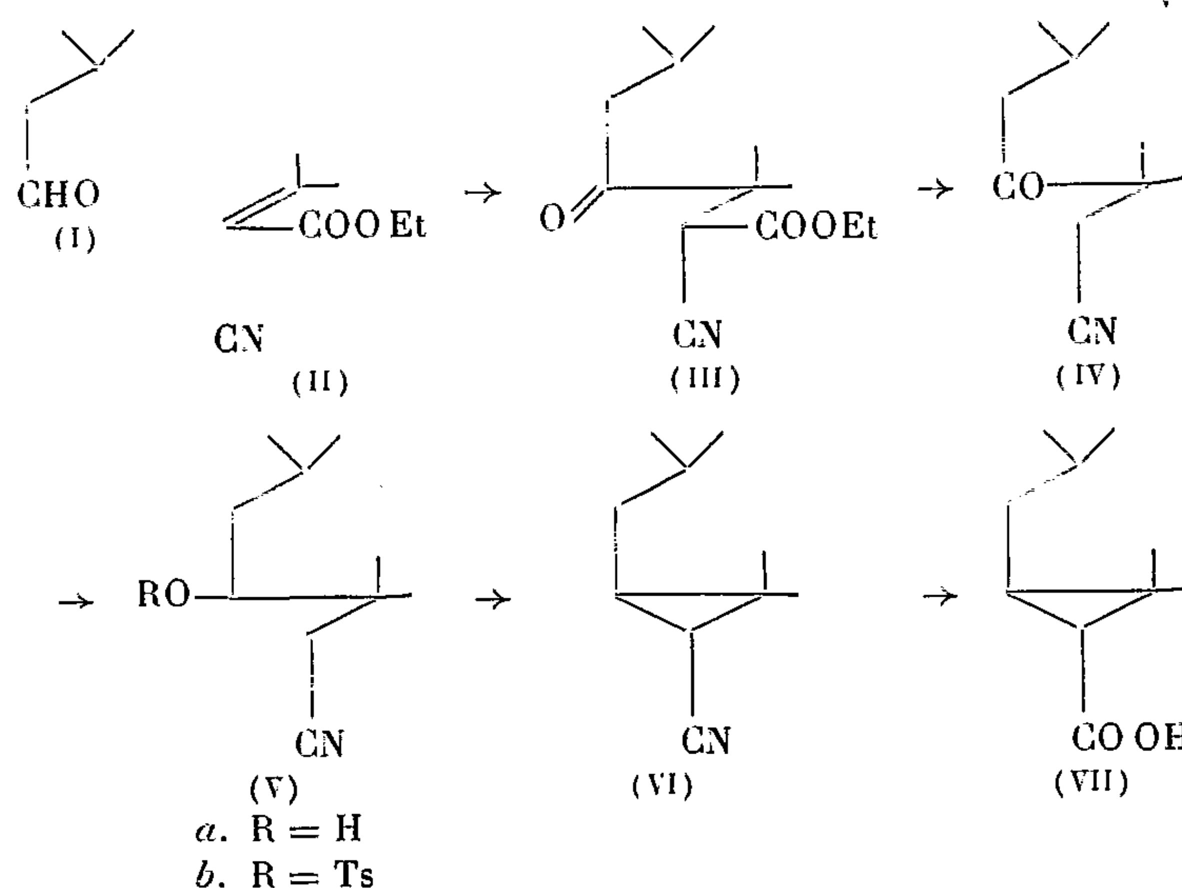
(1) R. Calas, P. Mauret et R. Lalande, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2146.
(2) R. Calas, R. Lalande et P. Mauret, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 148.
(3) R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 317.
(4) D. E. Applequist, R. L. Litle, E. C. Friedrich et R. E. Wall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 456.

(*Laboratoires de Chimie organique et de Spectrographie infrarouge, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de l'acide trans-dihydrochrysanthémique.* Note (*) de MM. **Marc Julia**, **Sylvestre Julia** et **Claude Jeanmart**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide du titre a été préparé d'une part, à partir de l'isovaléraldéhyde et de l'isopropylidène-cyanacétate d'éthyle et, d'autre part, à partir de l'acétaldéhyde et de l'isovalérylidène-malonate d'éthyle.

Certains esters de l'acide trans-(±)-dihydrochrysanthémique (VII) ont des propriétés insecticides notables [1]. Cet acide avait été préparé par hydrogénation de la double liaison de l'acide chrysanthémique [2].



L'addition selon Kharasch [3] de l'isovaléraldéhyde (I) sur l'isopropylidène-cyanacétate d'éthyle (II) en présence de peroxyde de benzoyle donne le cyano-2 oxo-4 triméthyl-3.3.6 heptanoate d'éthyle (III) (94 %) $C_{13}H_{21}O_3N$, $É_{0,02}$ 82°, n_D^{18} 1,4488. La saponification ménagée par la potasse hydroalcoolique et la décarboxylation du cyanoacide obtenu conduit à l'oxo-4 triméthyl-3.3.6 heptanonitrile (IV) (55 %) $C_{10}H_{17}ON$, $E_{0,06}$ 63°, n_D^{21} 1,4409. On peut préparer le même cétonitrile par addition selon Kharasch de l'aldéhyde isovalérique sur le nitrile méthyl-3 crotonique. Par saponification, ce cétonitrile est transformé en acide oxo-4 triméthyl-3.3.6 heptanoïque de F 69° (de l'éther de pétrole) déjà préparé par une tout autre voie [4]. La semicarbazone de ce cétoacide fond à 169° (de l'alcool dilué). Nous avons obtenu le même cétoacide en additionnant l'isovaléraldéhyde à l'acide β-méthylcrotonique ou mieux à l'isopropylidène-malonate d'éthyle et saponifiant l'ester obtenu.

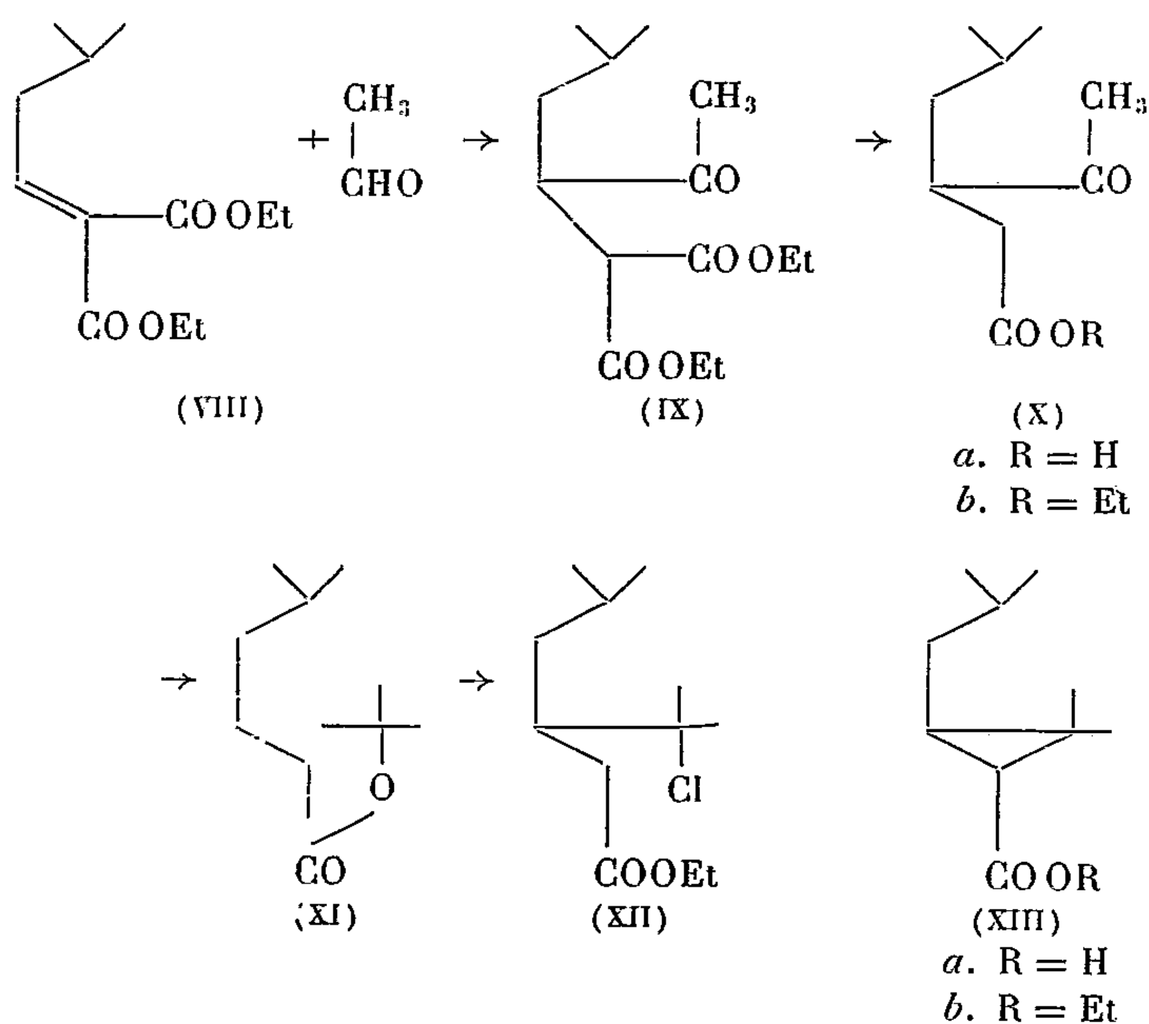
Le cétonitrile (IV) a été réduit par le borohydrure de potassium (80 %) ou l'hydrure de tri-*t*-butoxyaluminium-lithium (88 %) en hydroxy-4

triméthyl-3.3.6 heptanonitrile (V *a*) $C_{10}H_{19}ON$, $É_1$ 99-100°, n_D^{25} 1,4488, dont on a préparé le *dinitro*-3.5 *benzoate*, $C_{17}H_{21}O_6N_3$, F 99-99°,5 (de l'alcool) et le *p-toluène sulfonate* (V *b*) $C_{17}H_{25}O_3NS$, F 79° (de l'éther-éther de pétrole).

Ce dernier dérivé a été cyclisé suivant une technique précédemment décrite (5) en nitrile dihydrochrysanthémique (VI) par chauffage avec de l'amidure de sodium dans le diméthylformamide (Rdt 40 %), $É_1$ 58-60°, n_D^{20} 1,4417. Le même nitrile a été obtenu (70 %) en traitant de la même façon le méthane sulfonate brut de l'hydroxynitrile (V *a*).

Enfin le nitrile (VI) a été saponifié par chauffage dans la potasse glycolique en acide trans-dihydrochrysanthémique (76 %), $É_{0,8}$ 98-100°, n_D^{21} 1,4478 dont le spectre infrarouge est identique à celui d'un échantillon authentique préparé d'après (2), $É_{10}$ 133°, n_D^{19} 1,4512.

L'*ester de p-phénylphénacyle* $C_{24}H_{28}O_3$, après cristallisation dans l'alcool, fond à 98-100° seul ou mélangé à un échantillon authentique.



Dans une deuxième synthèse, symétrique de la précédente, nous avons préparé par addition selon Kharasch de l'acétaldéhyde sur l'isovalérylidènemalonate d'éthyle (VIII) le méthyl-5 carbéthoxy-2 acétyl-3 hexanoate d'éthyle (IX) $C_{14}H_{24}O_5$, 84 %, $É_{0,06}$ 80-81°, n_D^{22} 1,4410. Par saponification et décarboxylation nous avons obtenu l'acide méthyl-5 acétyl-3 hexanoïque (X *a*), 77 %, $É_{1,25}$ 128-130° [semicarbazone F 183-184° (du méthanol aqueux) $C_{10}H_{19}O_3N_3$] qui a été transformé en son ester éthylique (X *b*) $C_{11}H_{20}O_3$, 85 %, $E_{1,2}$ 90°, n_D^{22} 1,4320. Ce cétoester a été transformé par action de l'iodure de méthylmagnésium en méthyl-4 isobutyl-3 γ-valérolactone (XI) $C_{10}H_{18}O_2$, 72 %, $É_{0,6}$ 83-87°, $n_D^{20,5}$ 1,4452. Cette lactone a été traitée par l'acide chlorhydrique sec dans l'alcool absolu,

de préférence après ébullition avec du chlorure de thionyle dans le benzène, pour donner le chloroester (XII) 72 %, $É_1$ 90°, n_D^{25} 1,4435, qui a été cyclisé par ébullition dans le benzène avec du *t*-amylate de sodium. On obtient ainsi le trans-dihydrochrysanthémate d'éthyle (XIII *b*) 60 %, E_{20} 110-115°, n_D^{25} 1,4282. En effet, la saponification de cet ester conduit à l'acide trans-dihydrochrysanthémique (XIII *a*) 60 %, n_D^{24} 1,4479 identifié à l'acide authentique par son spectre infrarouge et la comparaison des esters de *p*-phényl phénacyle, F 98°.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) R. L. METCALF, *Organic Insecticides*, Interscience Publishers New York, London, 1955, p. 47.

(2) H. STAUDINER et L. RUZICKA, *Helv. chim. Acta*, 7, 1924, p. 201; S. H. HARPER, *J. Sc. Food and Agric.*, 5, 1954, p. 529; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 13117.

(3) M. S. KHARASCH, W. H. URRY et B. M. KUDERNA, *J. org. Chem.*, 14, 1949, p. 248.

(4) M. MATSUI et S. HIRASE, *J. Chem. Soc. Japan*, 71, 1950, p. 426; *Chem. Abstr.*, 45, 1951, p. 8984.

(5) M. JULIA, S. JULIA et B. BÉMONT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2304; *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 304.

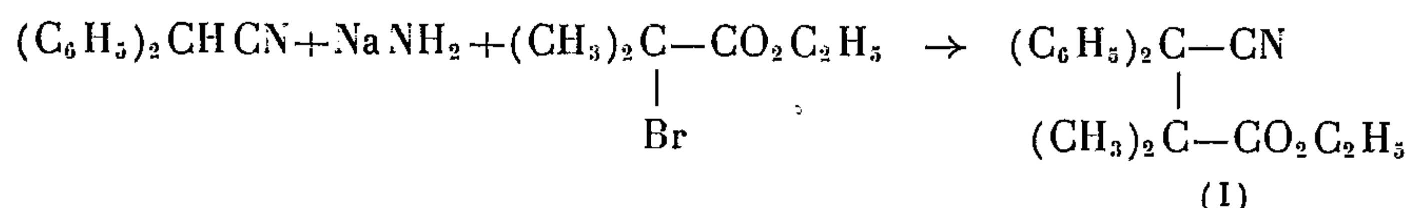
(*E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'ester α-bromoisobutyrique avec le diphénylacétonitrile sodé.* Note (*) de M. **François Salmon-Legagneur** et Mme **Cécile Neveu**, présentée par M. Marcel Delépine.

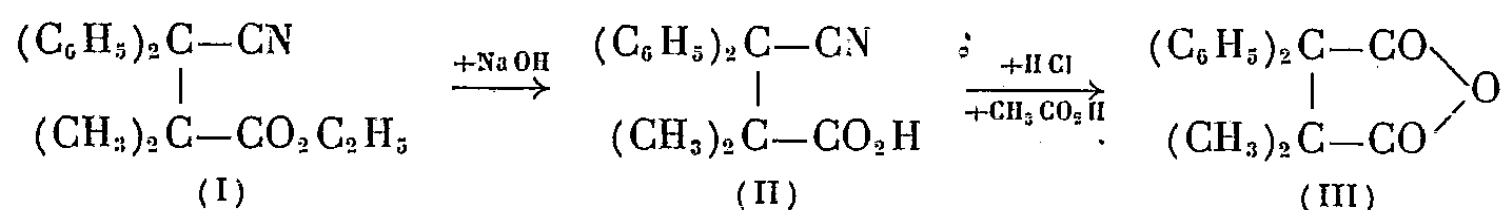
La condensation de l'ester α-bromoisobutyrique avec du diphénylacétonitrile sodé par l'amidure de sodium conduit normalement à des produits de constitution α-α-diphényl α'-α'-diméthylsuccinique. Par contre si l'on effectue cette même condensation avec du diphénylacétonitrile sodé par l'alcoolate de sodium, les produits obtenus ont une constitution α-α-diphényl α'-méthylglutarique.

Poursuivant l'étude de la condensation des esters α-bromés avec le diphénylacétonitrile sodé qui a déjà fait l'objet de plusieurs publications [1], nous avons été amenés à étendre cette action au cas de l'ester α-bromoisobutyrique. Le milieu et l'agent de sodation ont alors une influence prépondérante sur l'orientation de la réaction.

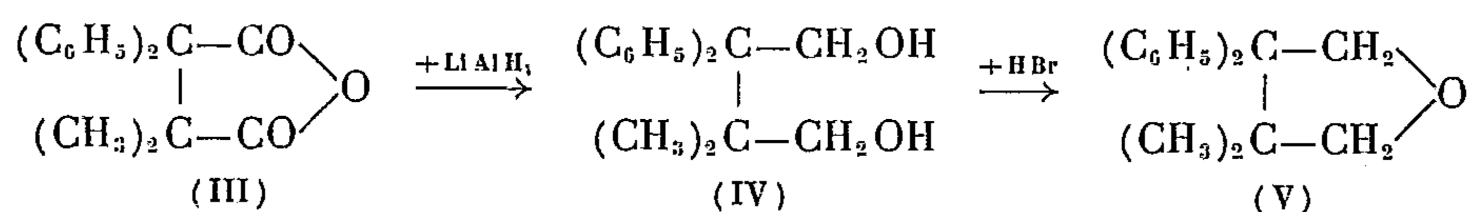
Ainsi, si l'on effectue la condensation de l'ester α-bromoisobutyrique sur du diphénylacétonitrile, sodé préalablement dans le benzène par $NaNH_2$, celle-ci aboutit avec des rendements de l'ordre de 50 à 55 %, à l'obtention normale d'ester nitrile α-α-diphényl α'-α'-diméthylsuccinique (I) d'après



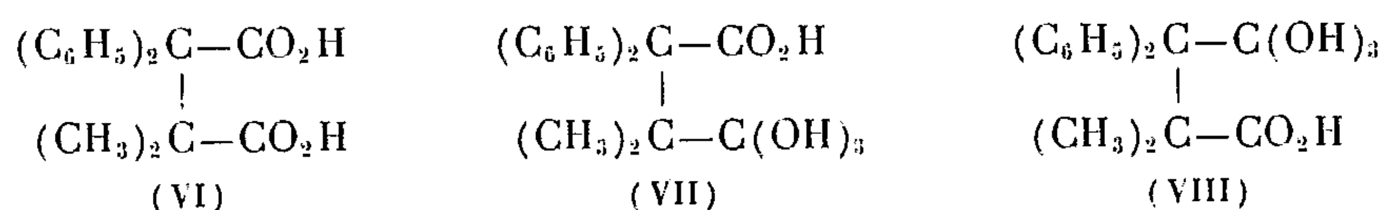
Cet ester nitrile (I), saponifié par de la soude alcoolique pendant 6 h, conduit à l'acide nitrile correspondant (II) qui à son tour par hydrolyse à l'aide de HCl concentré et de CH_3CO_2H mène à l'anhydride α-α-diphényl α-α'-diméthylsuccinique (III) :



La constitution succinique de cet anhydride a été prouvée par le fait que, chauffé avec un grand excès de NaOH, il se décarboxyle partiellement en acide β-β-diphényl α-α-diméthylpropionique $(C_6H_5)_2\,CH—C\,(CH_3)_2CO_2H$ de F 133-134°, déjà obtenu par de toutes autres voies [2], [3]. De plus il se réduit très aisément par $Li/Al/H_4$ pour donner le glycol correspondant (IV); celui-ci a bien la constitution d'un γ-diol puisque, à son tour, il peut par action de HBr être transformé en β-β-diphényl β'-β'-diméthyltétrahydrofuranne (V) :



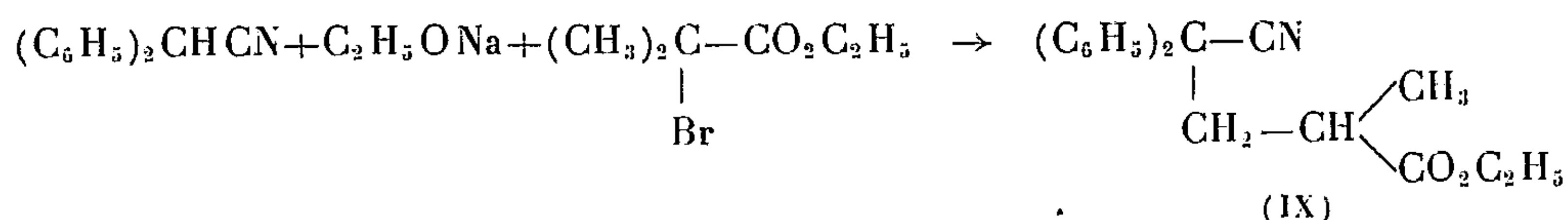
L'anhydride α-α-diphényl α'-α'-diméthylsuccinique (III) est un corps très stable, qui toutefois se dissout par léger chauffage dans la potasse. Cependant, par acidification de sa solution potassique, il ne donne pas le diacide attendu (VI), mais seulement un monoacide $C_{18}H_{20}O_5$ de F 140-144°, comme si l'ouverture de l'hétérocycle avait en même temps bloqué l'une des fonctions acides sous forme d'orthoacide. C'est pourquoi nous proposons pour ce monoacide inattendu, dont nous n'avons pas encore pu élucider la constitution avec certitude, l'une ou l'autre des deux formules (VII) ou (VIII), la première (VII) nous paraissant plus probable, car ce monoacide présente un pK à 20° de l'ordre de 3,10, ce qui correspond à une constante d'ionisation assez élevée ($K_{20°} = 78.10^{-5}$).



Le monoacide de F 140-144° est d'ailleurs peu stable : il se retransforme plus ou moins rapidement en l'anhydride α-αdiphényl α'-α'-diméthylsuccinique et non pas en le diacide (VI), que malgré de nombreux essais nous n'avons pu isoler jusqu'à présent. Il y a lieu de remarquer que tous les essais d'estérification de ce monoacide nous ont toujours redonné l'anhydride (III) qui avec l'imide correspondante [obtenue à partir de l'acide nitrile (II)] sont les seuls corps véritablement stables de cette série α-α-diphényl α'-α'-diméthylsuccinique.

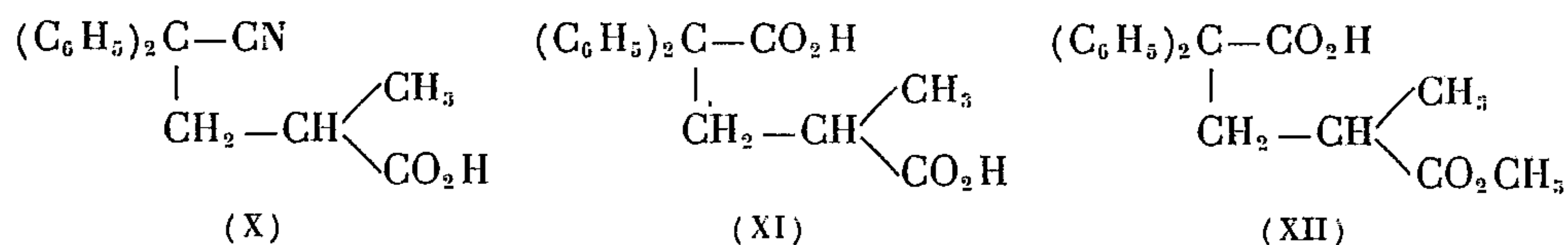
Signalons cependant qu'il nous a été possible d'isoler un sel disodique et un sel diargentique du diacide (VI); mais l'action sur ces sels des sulfates ou des halogénures d'alkyle redonne toujours l'anhydride (III). En somme la double substitution diphénylée et diméthylée dans l'acide succinique semble rapprocher tellement les carboxyles que ceux-ci ne peuvent coexister indépendamment, non seulement à l'état libre, mais même à l'état de diesters ou d'esters-acides.

Si maintenant, dans la condensation initiale de l'ester α-bromoisobutyrique avec le diphénylacétonitrile, nous sodons ce dernier, non pas avec Na NH_2, mais avec de l'éthylate de sodium en solution alcoolique, l'ester nitrile (IX), obtenu avec un rendement de 90 %, possède alors une constitution α-α-diphényl α'-méthylglutarique, comme si l'ester α-bromoisobutyrique s'était isomérisé en ester β-bromo α-méthylpropionique :



Cet ester-nitrile a pu être hydrolysé en acide-nitrile (X) et en acide α-α-diphényl α'-méthylglutarique (XI). L'anhydride et l'imide corres-

pondants, ainsi qu'un ester méthylique-acide de constitution (XII) et le diester diméthylique, ont été également préparés.



La réduction par $Li/AL/H_4$ de l'anhydride précédent conduit au glycol $C_{18}H_{22}O_2$ qui comme beaucoup de δ-glycols n'a pu être transformé en dérivé tétrahydropyrannique correspondant.

La constitution glutarique des produits (IX), (X), (XI) et (XII) a été prouvée de la façon suivante. L'ester β-bromo α-méthylpropionique condensé avec le diphénylacétonitrile, sodé par $NaNH_2$, a redonné exactement le même ester-nitrile (IX) que celui obtenu dans la condensation avec l'ester bromoisobutyrique; cet ester-nitrile saponifié a conduit également aux mêmes acide-nitrile (X) et diacide (XI).

Ainsi donc, dans la condensation de l'ester bromoisobutyrique avec le diphénylacétonitrile, c'est la nature de l'agent de sodation et du milieu réactionnel qui orientera avant tout la forme sous laquelle réagira l'ester bromé : forme isobutyrique ou forme méthylpropionique.

Nous donnons ci-dessous les constantes des principaux produits isolés :

1° *Série α-α-diphényl α'-α'-diméthylsuccinique.* — α'-acide α-nitrile (II), $C_{18}H_{17}O_2N$, F 202°; anhydride (III), $C_{18}H_{16}O_3$, F 103°; imide, $C_{18}H_{17}O_2N$, F 166°; diphényl-2.2 diméhyl-3.3 butanediol-1.4 (IV), $C_{18}H_{22}O_2$, F 92°; β-β-diphényl β'-β'-diméthyltétrahydrofuranne (V), $C_{18}H_{20}O$, F 82-83°.

2° *Série α-α-diphényl α'-méthylglutarique.* — α'-éthylester α-nitrile (IX), $C_{20}H_{21}O_2N$, F 109°; α'-acide α-nitrile (X), $C_{18}H_{17}O_2N$, F 136°; diacide (XI), $C_{18}H_{18}O_4$, F 224-226°; anhydride, $C_{18}H_{16}O_3$, F 146°; imide, $C_{18}H_{17}O_2N$, F 180-181°; α-acide α'-méthylester (XII), $C_{19}H_{20}O_4$, F 144°; diester diméthylique, $C_{20}H_{22}O_4$, E_1 192-194°; diphényl-2.2-méthyl-4 pentane-diol-1.5, $C_{18}H_{22}O_2$, $É_1$ 220°.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1952 et *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1958.

(2) NEF, *Ann. Chem.*, 318, 1901, p. 183.

(3) P. RAMART et G. ALBESCO, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 1290 et *Ann. Chim.*, (9), 8, 1922, p. 247.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des chlorures métalliques,* in statu nascendi, *comme catalyseurs de sulfuration. Sur les polysulfures anthracéniques et phénanthréniques.* Note (*) de MM. **Alexandre F. Damanski** et **Zlatko J. Binenfeld**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons publié une nouvelle méthode d'obtention des polysulfures naphtaléniques en faisant agir le chlorure S_2Cl_2 sur le naphtalène en présence de Bi, Sb et Sn dont les chlorures respectifs se forment pendant la réaction, *in statu nascendi.*

Dans cette Communication, seront décrits les polysulfures anthracéniques et phénanthréniques.

Mode d'obtention du composé $C_{42}H_{26}S_8$ *(à partir de l'anthracène).* Dans un appareil rodé dont le réfrigérant à reflux est muni d'un agitateur on chauffe lentement, au bain-marie à 30°, 9 g d'anthracène, 100 ml de $CHCl_3$, avec 3,8 mg de Bi ou 2,25 mg de Sb ou 2,2 mg de Sn en poudre.

Pendant l'agitation, on ajoute goutte à goutte, en 1 h, 1 ml de S_2Cl_2 dissous dans 5 ml de $CHCl_3$. On maintient le mélange réactionnel à la même température pendant 4 h. La solution prend une coloration jaune grisâtre, et de petites quantités d'anthracène flottent à la surface.

Le mélange est abandonné pendant 20 h à la température du laboratoire, puis on introduit sous agitation 3,25 ml de S_2Cl_2 dissous dans 10 ml de $CHCl_3$ pendant 30 mn à 26-28°; pendant cette opération, la totalité de l'anthracène se dissout. On maintient le mélange réactionnel à la même température sous agitation pendant 2 h, puis on augmente lentement la température jusqu'à 60° lorsque la réaction est terminée. On élimine, sous vide léger, HCl qui s'est formé dans la première et la seconde phase de la réaction.

On évapore ensuite tout le reste de $CHCl_3$ au bain-marie. Le résidu est un liquide visqueux gris foncé. Il est lavé 30 mn avec de l'eau. L'eau est ensuite décantée et la fraction restante est dissoute de nouveau dans $CHCl_3$, filtrée et séchée pendant 24 h sur Na_2SO_4 anhydre. On concentre la solution limpide sous vide jusqu'à faible volume et l'on y ajoute de l'éther de pétrole. Le précipité formé est filtré, lavé à l'éther de pétrole, essoré à fond, puis dissous dans $CHCl_3$. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le résidu (dans le thermostat) ne se résinifie plus à la température de 90°. Le produit ainsi obtenu contient les deux isomères F 98 et 110°. Leur séparation peut être effectuée par différence de solubilité ou par précipitation sélective. Le rendement est de 61 %.

Le poids moléculaire de ces substances, 740-815 (théor. 786) a été déterminé par la méthode de Rast avec du camphre resublimé, F 176°. La constante cryométrique a été déterminée à l'aide du naphtalène resublimé ($K = 39,8$).

Analyse : formule brute $C_{42}H_{26}S_8$, calculé %, C 64,1; H 3,3; S 32,5;

trouvé %, C 64,0-64,5; H 3,6-3,9; S 31,9-32,9; Cl n'a pas été trouvé, même à l'état de traces.

L'étude du spectre infrarouge a mis en évidence qu'il s'agit des composés monosubstitués d'anthracène [dans la région de 5 à 6 μ le spectre de ces composés est en conformité avec les spectres des cycles benzéniques substitués en positions 1,2; 1,2,4,5; 1,2,4 (2)].

Les deux composés libèrent après quelque temps du soufre élémentaire, ce qui est la réaction caractéristique des polysulfures.

Ces deux substances jaune grisâtre ont des propriétés paramagnétiques marquées; elles sont solubles dans $CHCl_3$, C_6H_6 et CS_2, moins solubles dans la pyridine et dans $ClCH_2$-CH_2Cl, et complètement insolubles dans l'éther de pétrole et l'éthanol. Ces substances ne contiennent ni anthracène, ni soufre libre (F. Feigl), ni catalyseurs, même à l'état de traces.

Mode d'obtention du composé $C_{42}H_{26}S_8$ (*à partir du phénanthrène*). — La réaction ainsi que l'isolement des produits se font comme précédemment, à ceci près que la première phase de la réaction se développe à 35°, la seconde à 60° pour se terminer à 80°.

Après séchage dans le thermostat à 90°, il reste une poudre jaune grisâtre, F 104-105° (Rdt 23,8 %).

Le poids moléculaire 723-768 (théor. 786) de cette substance a été déterminé de façon analogue aux polysulfures anthracéniques.

Analyse : formule brute $C_{42}H_{26}S_8$, calculé %, C 64,1; H 3,3; S 32,5; trouvé %, C 63,5-64,3; H 3,3-3,7; S 31,8-32,3; Cl n'a pas été trouvé même à l'état de traces.

L'étude du spectre infrarouge a mis en évidence qu'il s'agit d'un composé monosubstitué de phénanthrène [dans la région 5 à 6 μ, le spectre du composé correspond aux spectres des cycles benzéniques substitués en positions 1,2; 1,2,3,4 et 1,2,4 (1)].

Ce composé libère aussi, après quelque temps, du soufre élémentaire, ce qui est la réaction caractéristique des polysulfures.

La poudre jaune grisâtre a des propriétés paramagnétiques marquées et, en ce qui concerne la solubilité, présente les mêmes caractéristiques que les dérivés anthracéniques.

A la différence des synthèses semblables effectuées avec S_2Cl_2 sur le naphtalène, dans les réactions qui conduisent à des polysulfures anthracéniques et phénanthréniques, on aboutit à la formation d'une liaison polysulfure (S_4), probablement par action de l'ion S_4Cl^+, et dans des positions qu'on ne considère pas comme préférentielles dans les réactions de substitution de l'anthracène et du phénanthrène, par suite de l'action spécifique de $BiCl_3$, $SnCl_4$ et $SbCl_5$ *in statu nascendi.*

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) A. F. DAMANSKI et Z. BINENFELD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1678.

(2) C. W. YOUNG, R. B. DU WALL et V. WRIGHT, *Annal. chem.*, 23, 1951, p. 709.

(*Faculté de Pharmacie, Belgrade.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Cristallisation du cyanure mercurique dans l'alcool méthylique.* Note (*) de M. **Jean-Claude Monier** et Mlle **Mariannick Griffon**, présentée par M. Jean Wyart.

Les paramètres absolus de la maille et des propriétés optiques d'un solvate identifié comme $Hg(CN)_2CH_3OH$ sont indiqués. La présence sur les cristaux de $Hg(CN)_2$ d'un des scalénoèdres {211} qui ne s'obtient qu'à partir des solutions dans l'alcool méthylique est expliquée en fonction de l'existence de ce solvate.

A partir d'une solution de cyanure mercurique dans l'alcool méthylique nous avons obtenu deux types de cristaux : les uns sont constitués par $Hg(CN)_2$ quadratique dont le groupe est $I\bar{4}2d$, les autres ont la composition $Hg(CN)_2$, CH_3OH, établie par détermination de perte de poids. L'existence d'un solvate était prévisible à partir de la courbe de solubilité du cyanure mercurique dans l'alcool méthylique; cette courbe a été donnée par Dukelski ([1]) et nous l'avons retracée.

Les cristaux de $Hg(CN)_2$, CH_3OH croissent à partir d'une solution sursaturée et à température inférieure à environ 22° C. Une très légère élévation de la température au-dessus de 22° C provoque la dissolution de ces cristaux et la croissance de cristaux de $Hg(CN)_2$. D'autre part, les cristaux de solvate se détruisent dès qu'ils sont placés en dehors de l'atmosphère de vapeur saturante de leur solution.

Le solvate $Hg(CN)_2$, CH_3OH cristallise dans le système orthorhombique, les paramètres absolus de sa maille sont : $a = 4{,}12$ Å; $b = 7{,}58$ Å; $c = 20{,}30$ Å. Il est biaxe négatif, le plan des axes est (010), la bissectrice aiguë n_p est suivant [100], l'angle des axes est de l'ordre de 42°. Les cristaux présentent un faciès tabulaire avec le pinacoïde {001} très développé, les prismes {110}, {011} et {012}.

Dans une précédente Note ([2]) nous avons décrit la morphologie des cristaux de cyanure mercurique $Hg(CN)_2$ obtenus dans l'alcool méthylique; nous avons signalé qu'ils présentent entre autres formes l'un des scalénoèdres {211}. Ce scalénoèdre apparaît uniquement par cristallisation à partir de solution dans CH_3OH, ou encore lorsqu'on fait se développer dans une solution sursaturée de cyanure mercurique dans l'alcool méthylique des cristaux obtenus à partir de solutions sursaturées dans d'autres solvants. Dans le dernier cas les cristaux modifient rapidement leur faciès pour laisser prédominer le scalénoèdre.

En recherchant l'interprétation structurale de la morphologie par application de la théorie des P. B. C. d'Hartman et Perdok nous avons déterminé ([2]) la forme {211} comme étant une forme S_2 selon le formalisme pur de la théorie. Or une forme S_2 ne doit pas apparaître comme forme de croissance en milieu pur. L'existence du scalénoèdre 1/2 {211} peut alors

être attribuée à une adsorption qui ralentit considérablement sa vitesse de croissance normale.

En considérant les plans réticulaires (211) de Hg $(CN)_2$ et (001) de Hg $(CN)_2$, CH_3OH on observe une bonne analogie des réseaux et entre autres superpositions possibles celles des rangées $[01\bar{1}]$ et $[\bar{1}11]$ du cyanure mercurique avec les rangées [100] et [010] du solvate. Les discordances paramétriques sont celles données dans le tableau ci-dessous :

$Hg(CN)_2$.	$Hg(CN)_2, CH_3OH$.	Discordance.
$[01\bar{1}]$ = 13,11 Å	3 [100] = 12,36 Å	+ 5,7 %
$[\bar{1}11]$ = 8,13 Å	[010] = 7,58 Å	+ 4,1 %
angles $[01\bar{1}]$ $[\bar{1}11]$ = 86°11′	[010] [100] = 90°	

D'après ces relations réticulaires on doit s'attendre à ce que la couche de passage entre la solution et le cristal Hg $(CN)_2$ ait la structure du solvate Hg $(CN)_2$, CH_3OH : une adsorption d'alcool méthylique sur { 211 } doit bloquer la croissance de ces faces.

Des modifications de faciès par des compagnons de cristallisation ont été signalées par Buckley ([3]), Royer ([4]), Bunn ([5]), Kern ([6]) entre autres auteurs; Rimsky ([7]) a donné une explication de l'action réciproque NH_4Cl-urée, à partir de la structure NH_4Cl, OC $(NH_2)_2$. Kern ([6]), ([8]) a montré l'action de la sursaturation sur la morphologie. La modification de faciès que nous indiquons ici est à notre connaissance la première pour l'interprétation de laquelle est proposé un mécanisme décelable à partir de la mise en évidence d'un solvate.

L'interprétation structurale sera donnée ultérieurement ainsi que d'autres exemples caractéristiques.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) M. Dukelski, *Ann. Chem.*, 53, 1907, p. 327.
(2) M. Griffon et J.-C. Monier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1677.
(3) H. E. Buckley, *Crystal Growth*, Chapman and Hall, 1952.
(4) L. Royer, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 185, 585, 949 et 1869.
(5) C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc.*, 141 A, 1933, p. 567.
(6) R. Kern, *Bull. Soc. franç. Min. et Crist.*, 76, 1953, p. 325.
(7) A. Rimsky, *Thèse*, Paris, 1958.
(8) R. Kern, *Bull. Soc. franç. Min. et Crist.*, 76, 1953, p. 391; 78, 1955, p. 497.

STRATIGRAPHIE. — *Observations à propos de la série Pliocène du sondage de Pierrelatte (Drôme).* Note (*) de M. **Gérard Demarcq**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La Compagnie Nationale du Rhône avait entrepris, à partir de 1941, une vaste campagne de sondages préparatoires à la construction du canal de Donzère-Montdragon et de ses annexes. Ces sondages, peu profonds mais très nombreux (de l'ordre d'une centaine), ont atteint ou traversé sous les alluvions les marnes bleues plaisanciennes. On a pu constater ainsi que l'extension du Pliocène marin couvrait pratiquement toute la surface de cette portion de la plaine rhodanienne. Leur faciès est celui d'argiles marno-sableuses, plastiques, gris à gris-bleu. Elles correspondent bien lithologiquement à ce qu'on peut en voir en affleurement dans la région, où leur épaisseur est en moyenne de 20 à 40 m, rarement plus. Elles renferment une microfaune assez abondante, classique du Plaisancien, avec *Globigerina*, *Globobulimina*, *Eponides*, *Pulvinulinella*, *Bolivina*, etc.

Très récemment (juillet-août 1959), la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine a implanté un sondage près de Pierrelatte, au voisinage de la cote 57, au bord de la D. 358 à l'Ouest immédiat du pont sur le canal.

Sous les alluvions, une coupe intéressante a été relevée, dont M. de Chevilly, Directeur général d'Exploration à la S. N. P. A., a bien voulu me communiquer les documents. D'abord, jusqu'à la profondeur d'environ 45 m, les argiles marneuses bleues du Plaisancien montrent leurs faciès habituels, à bancs plus ou moins sableux, ou par contre localement plus marno-calcaires. Elles livrent la microfaune habituelle.

Sous ce Plaisancien classique bien daté se poursuit, sur une grande épaisseur (entre 45 et 175 m de profondeur), et en toute concordance, un faciès argilo-marneux analogue au précédent mais souvent jaunâtre. Il est par contre absolument azoïque, sans aucun débris de macrofaune, et sans microfaune. Au-dessous, sur une centaine de mètres (175 à 275 m), la série argilo-marno-sableuse s'intercale de « passées marneuses versicolores », toujours azoïques. Enfin, ce même faciès renferme à la base (entre 275 et 291 m) de nombreux bancs grossiers et conglomératiques; les galets, de taille variable, ne dépassent guère 5 cm. Dessous, avec discordance, l'Aptien.

Ainsi donc, sous les marnes marines plaisanciennes classiques, on a rencontré là un ensemble de couches fort épaisses (250 m), et de faciès particulier, que nous allons appeler « *série de Pierrelatte* », et d'interprétation stratigraphique particulièrement intéressante.

On pourrait, à première vue, comparer ces couches de Pierrelatte à la série Oligocène du Tricastin, et tenter de leur attribuer un âge Stampien. L'absence de discordance sous le Plaisancien se trouverait être fortuite,

et des remaniements par la partie inférieure des marnes bleues expliqueraient la continuité lithologique à la limite des deux formations. Mais ce ne serait là qu'une très lointaine ressemblance de faciès. Le Stampien de La Garde Adhémar, qui affleure largement à 1,5 km de là est bien différent : c'est un ensemble de marnes très colorées, de teinte et de composition très changeantes, et renfermant de fréquents passages de bancs calcareux blanchâtres et de grès gris quartzeux. Mais surtout la nature de certains galets de la base de la série semble trancher la question : ils sont en effet constitués de calcaires lacustres aquitaniens, ce qui fixe un âge post-Oligocène à la série de Pierrelatte.

C'est ce qui avait incité les stratigraphes de la S. N. P. A. à retenir un âge « Pontien », et leur rapport de sondage conclut : « La connaissance de niveaux conglomératiques et versicolores dans le Pontien (formation essentiellement continentale au passage Mio-Pliocène) de Valréas permet de rattacher la formation de 45 à 291 m à ce Pontien ».

Je ne reviendrai pas sur la question du terme de « Pontien », dont les significations diverses prêtent à confusion, et qu'il vaudrait mieux ne plus employer (1). Laissons le terme de côté. Mais ce qu'il est par contre utile d'examiner, c'est le parallélisme éventuel de la série de Pierrelatte avec les conglomérats à galets impressionnés de la région de Valréas-Visan. Ces derniers terminent le cycle sédimentaire miocène du bassin du Haut-Comtat, où ils surmontent le Tortonien supérieur lacustre (sables et marnes à *Hélix christoli*). Sur toute leur épaisseur (80 à 120 m), ils sont constitués d'un amas considérable de galets impressionnés, formés essentiellement à partir des roches de la couverture mésozoïque subalpinne. Ces galets sont très denses, et emballés dans un sable marneux grisâtre. L'ensemble est bien stratifié avec par place des niveaux moins chargés ou dépourvus de galets. La base seule de ces conglomérats, sur quelques mètres, et assez localement, prend une teinte rouge. Donc, au total, c'est une formation lithologiquement bien différente de ce que montre la série de Pierrelatte, qui en outre est beaucoup plus épaisse.

Mais une raison beaucoup plus importante empêche de rattacher la série de Pierrelatte au cycle sédimentaire miocène même à sa partie terminale. C'est l'existence de la grande phase continentale de creusement antéplaisancienne, celle même qui est responsable de la discordance Miocène-Pliocène dans la vallée du Rhône, et qu'a si bien soulignée G. Denizot (2). La série de Pierrelatte repose en effet tout à fait dans le fond de ce « *ria prérhodanien* » et représente ainsi un des premiers dépôts qu'on connaisse qui soit immédiatement postérieur à ce creusement, donc postérieur à la limite Miocène-Pliocène. Son âge est alors Pliocène tout à fait inférieur, en parfait accord avec sa position sous le Plaisancien classique, et en toute concordance avec lui. C'est une formation de caractère laguno-lacustre ou fluvio-lacustre par laquelle, de façon probablement éparse, a débuté le remplissage de l'ancien chenal hydrographique.

Il convient alors d'envisager les rapports possibles des couches de Pierrelatte avec les *marnes à Congéries*, dont précisément un des deux seuls affleurements actuellement connus se situe non loi de là, près de la chapelle Saint-Férréol, à l'Est de Saint-Pierre-du-Lauzon. Localisées depuis Fontannes déjà à la partie immédiatement inférieure des marnes plaisanciennes, les marnes à Congéries représentent un faciès saumâtre, par lequel *a priori* il peut sembler curieux de voir commencer la transgression Pliocène. Les cycles sédimentaires marins transgressifs, surtout après une discordance, débutent en effet en général par un « faciès de transgression », comme c'est le cas par exemple pour le Miocène rhodanien. Mais à partir du moment où l'on reconnaît l'existence, à l'aurore des temps pliocènes de témoins d'une phase de sédimentation non marine et antérieure à l'ingression marine, les couches à Congéries se placent naturellement à la limite de ces deux régimes, au moment où les premières influences de la salinité réalisent dans ces bassins un milieu mixte de type saumâtre.

Dans la région de Théziers, second point où affleurent les marnes à Congéries, G. Denizot signale (²) une argile rougeâtre sous-jacente qu'on retrouve dans certains sondages de Camargue, et dont la signification stratigraphique paraît être la même que celle des couches de Pierrelatte.

Une chose qui, à première vue, pourrait sembler étonnante, c'est la rareté extrême d'observations de ce genre. Mais elle est liée précisément à la localisation de ces dépôts, à savoir aux points les plus bas du ria Mio-Pliocène. Et les mouvements de gauchissements pliocènes ou tardi-pliocènes, pour aussi indiscutables qu'ils apparaissent aujourd'hui, et même accompagnés de fractures locales, ont été insuffisants pour les rehausser en affleurements notables.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(¹) G. DEMARCQ, *Contribution à l'étude des faciès du Miocène de la vallée du Rhône* [*Conf. du Comité Néogène Méditerranéen*, Vienne (Autriche), juillet 1959, 10 pages, 2 figures].

(²) G. DENIZOT, *Rev. de Géogr. de Lyon*, 27, n° 4, 1952, p. 327-357, 10 figures.

(*Laboratoire de Géologie historique de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur les structures concentriques des granites jeunes traversant le Pharusien du Hoggar (Sahara central).* Note (*) de M. **Jean Boissonnas**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A la suite de ses travaux sur l'Antécambrien du Hoggar, M. Lelubre ([1]) nommait granites des Taourirts une famille de massifs postérieurs aux plissements majeurs du Pharusien. Ce sont des granites porphyroïdes à biotite, alcalins à monzonitiques, qui se présentent en unités ovales ou circulaires de 2 à 20 km. Ils ne produisent dans les terrains encaissants qu'un faible métamorphisme de contact. On les rencontre à la fois dans les aires d'affleurement du Suggarien ([2]) et dans celles du Pharusien.

Les massifs jeunes situés en pays pharusien font l'objet de la présente Note. Ils sont presque tous caractérisés par la disposition concentrique des variétés de granites qui les constituent. Cette disposition avait déjà été signalée récemment, d'abord par J. Ranoux ([3]), ([4]) dans plusieurs massifs, puis par C. Reboul et M. Bouvet ([5]).

Au cours de mes études sur l'ensemble des granites jeunes du Hoggar, commencées à la fin de 1956, j'ai été amené à préciser les caractères, et à étendre le domaine de ces massifs annulaires. Situés pour la plupart dans la moitié Est du bassin pharusien du Hoggar occidental, ils s'y échelonnent sur plus de 200 km, entre les latitudes de Tamanrasset au Sud et d'Arak au Nord. Ils se répartissent en essaims disposés parallèlement au grand accident bien connu, rectiligne et orienté Nord-Sud, qui sépare le Suggarien du Pharusien.

Sauf dans l'anneau externe de chaque massif, dont le cas particulier sera décrit ci-dessous, les granites qui s'emboîtent en zones concentriques sont porphyroïdes, de plus en plus fins et de plus en plus récents lorsqu'on se dirige vers l'intérieur. Ils sont liés les uns aux autres par des compositions chimiques très voisines.

Les types porphyroïdes arrivent parfois au contact de l'encaissant sans modifications notables. Très souvent, au contraire, ils sont ceinturés par un anneau externe à faciès plus clair et moins porphyroïde, qui peut dépasser 1 km de puissance. Les couronnes ainsi définies sont caractéristiques de chaque massif. Les unes ne diffèrent pas beaucoup, par leur composition chimique comme par leur structure, des granites porphyroïdes à biotite. D'autres couronnes, beaucoup mieux individualisées, sont plus riches en quartz, très leucocrates et dépourvues de porphyroblastes.

Les massifs les plus simples sont constitués par un cœur de granite porphyroïde entouré par une couronne acide. Des exemples plus complexes montrent, outre cet anneau de bordure, trois zones successives concentriques. Il arrive que plusieurs massifs circulaires empiètent les uns sur les autres, dessinant alors des chapelets sur la carte.

Les massifs semblent être d'autant plus récents que leurs anneaux de bordure sont plus apparents et plus leucocrates. Cette indication est suggérée par l'étude de quelques affleurements probants, mais fort localisés. Elle prend de l'intérêt à l'échelle régionale, car les couronnes, absentes dans la partie Nord de l'axe des granites, deviennent de plus en plus abondantes vers le Sud. Il est possible que, le long de ce même axe Nord-Sud, le niveau structural de mise en place de nos granites s'élève progressivement. Mais nos connaissances sur ce sujet sont encore insuffisantes.

Les granites à structures concentriques dont il vient d'être question ne doivent pas être confondus avec des massifs à tendance syénitique et liés au volcanisme, tel celui de la Tellerteba ([6]), qui montre des dykes annulaires (« ring-dykes ») typiques et dont l'âge post-Crétacé paraît bien établi. Il est important de distinguer nettement ces deux sortes d'intrusions dans la nomenclature des massifs sahariens.

Soulignons aussi que les Younger Granites du Nigeria ([7]), auxquels les granites jeunes du Hoggar ont souvent été comparés, diffèrent de ces derniers sur plusieurs points, et notamment par la présence de dykes annulaires.

De tels massifs à *véritables dykes annulaires* représentent peut-être des manifestations hypovolcaniques, plus superficielles que la plupart des massifs à *structures concentriques* du Hoggar.

(*) Séance du 8 juin 1960.

([1]) M. Lelubre, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 22, Alger, 1952.

([2]) J. Boissonnas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 432.

([3]) J. Ranoux, *Bull. Scient. Écon. B.R.M.A.*, n° 3, Alger, 1959, p. 51-72 et J. Ranoux, *Bull. Scient. Econ. B.R.M.A.*, n° 6, Alger, 1959, p. 89-102.

([4]) J. Ranoux et B. Guérangé, Rapport inédit, B.R.M.A., 1956.

([5]) C. Reboul et M. Bouvet, Rapport inédit, B.R.M.A., 1956.

([6]) J. M. Rémy, *Bull. volcanol.*, 2e série, 19, Naples, 1958, p. 195-200.

([7]) R. Jacobson, W. Macleod et R. Black, *Geol. Soc. London*, Mém. 1, 1958.

(Bureau de Recherches géologiques et minières, Direction Algérie-O.C.R.S. Nord, Alger.)

GÉOLOGIE. — *Détermination de l'âge absolu de galènes françaises par spectrométrie de masse.* Note de M. **Georges L. Durand**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'auteur a déterminé l'âge absolu de 13 galènes françaises en mesurant les rapports $\alpha = Pb_{206}/Pb_{204}$ et $\beta = Pb_{207}/Pb_{204}$ des isotopes du plomb (1).

Après avoir mis au point les diverses techniques nécessaires à la détermination des âges absolus par la méthode au plomb, nous avons commencé les mesures d'âge sur une série de 13 galènes françaises. Ces minéraux nous avaient été fournis par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières dans le cadre d'études poursuivies par cet organisme, en liaison étroite avec M. Guillemin.

Le spectromètre de masse utilisé est un appareil anglais « MS 2/SG de la Société Metropolitan Vickers ». Il diffère du type MS 2 classique en ce qu'il permet l'utilisation alternative d'une source à solides ou d'une source à gaz. Le tube a un rayon de courbure de 15 cm et un angle de 90°.

Les mesures ont été effectuées en source à solides directement sur la galène pulvérisée dans le cas de 10 échantillons. Pour les trois autres, contenant une quantité non négligeable de thallium, nous avons procédé à l'analyse directement sur galène et, également, sur un sulfure de synthèse débarrassé du thallium.

Tableau I.

Référence.	Origine.	$\alpha = \frac{206}{204}$.	$\beta = \frac{207}{204}$.	$\frac{206}{207}$.	Age (MA) (*).	Correspondance géologique.
SG 1...	Ambernac (Charente)	18,49 ± 0,22	15,48 ± 0,27	1,195 ± 0,010	60 ± 100	Galène actuelle
SG 2...	Confolens (Charente)	18,30 ± 0,30	15,63 ± 0,25	1,17 ± 0,01	260 ± 100	Permien
SG 3...	Sentein (Ariège)	18,14 ± 0,22	15,79 ± 0,22	1,15 ± 0,01	565 ± 100	Cambrien
SG 4...	Guern (Morbihan)	18,36 ± 0,25	15,58 ± 0,20	1,18 ± 0,01	170 ± 90	Jurassique inf.
SG 5...	Melle (Deux-Sèvres)	18,37 ± 0,30	15,50 ± 0,23	1,18 ± 0,01	50 ± 90	Éocène
SG 6...	Plelauff (Côtes-du-Nord)	18,40 ± 0,35	15,68 ± 0,31	1,175 ± 0,008	250 ± 80	Permien
SG 7...	Tremuson (Côtes-du-Nord)	18,08 ± 0,32	15,39 ± 0,28	1,17 ± 0,01	140 ± 100	Jurassique sup.
SG 8...	Surtainville, La Gadaillerie (Manche)	18,34 ± 0,34	15,64 ± 0,22	1,17 ± 0,01	250 ± 80	Permien
SG 9...	Carnoet, Villeneuve (Côtes-du-Nord)	–	–	–	100 ± 100 400 ± 100	Crétacé Dévonien inf.
SG 10...	Ville Ahlen (Morbihan)	18,15 ± 0,30	15,35 ± 0,26	1,17 ± 0,008	250 ± 70	Permien
SG 11...	Huelgoat (Finistère)	18,26 ± 0,14	15,59 ± 0,14	1,171 ± 0,005	250 ± 110	Permien
SG 12...	Pontpéan (Ille-et-Vilaine	18,47 ± 0,30	15,60 ± 0,26	1,185 ± 0,01	100 ± 100	Crétacé
SG 13...	Poullauen (Finistère)	18,34 ± 0,27	15,67 ± 0,26	1,17 ± 0,01	300 ± 70	Carbonifère

(*) MA, millions d'années.

Nous avons utilisé les résultats des travaux d'Houtermans et de ses collaborateurs (²), (³) pour interpréter nos mesures. Les correspondances entre les âges en millions d'années et les époques géologiques, données dans le tableau ci-dessus, sont établies d'après l'échelle de A. Holmes révisée (⁴).

Les résultats des mesures sont groupés dans le tableau (I) :

1° Dans le tableau ci-dessus, les valeurs α, β, 206/207 et « âge » sont données avec une erreur qui n'est autre que l'écart quadratique moyen correspondant aux séries de mesures effectuées dans chaque cas.

2° La galène SG 1 d'Ambernac présente un âge négatif avec un rapport 206/207 de 1,195, il y a donc excès de plomb radiogénique et nous devons nous trouver en présence d'une galène du type désigné par G. C. Amstutz (⁵) sous le nom de « Mississipi Valley », c'est-à-dire d'une galène affectée par des remaniements ou apports externes successifs ayant perturbé son âge normal.

3° La galène SG 9 pour laquelle les rapports, non inscrits, sont aberrants, est certainement formée du mélange de deux galènes élémentaires de venues différentes, c'est, tout au moins, ce qui ressort de l'étude statistique des divers diagrammes, les âges les plus probables étant 100 et 400 millions d'années. L'étude du sulfure de synthèse donne des résultats homogènes et différents de ceux de l'étude du produit naturel. C'est une confirmation du mélange de deux galènes.

4° Les autres galènes n'ont pas de comportement particulier.

En conclusion, les âges absolus des 13 galènes françaises étudiées s'étalent entre le Cambrien (Sentein) et la période sub-actuelle (Ambernac). Une est carbonifère (Poullauen), 5 sont du Permien, donc presque contemporaines (Confolens, Plelauff, Surtainville, Ville Ahlen et Huelgoat); viennent ensuite pour le Jurassique (Guern, Tremuson), pour le Crétacé (Pontpéan) et pour l'Eocène (Melle).

Nous proposons le type « Mississipi Valley » pour la galène d'Ambernac. Enfin, la galène de Carnoet semble présenter deux venues de plomb à l'Ordovicien et au Crétacé.

(¹) Les mesures ont été effectuées avec la collaboration de MM. Kosztolanyi Nozawa, Lay et Gueytand.

(²) F. G. Houtermans, *Il Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 1623-1630.

(³) J. Geiss, *Z. Naturf.*, Band 9 *a*, Heft 3, 1954.

(⁴) *Trans. Edin. Geol. Soc.*, 17, part 3, 1960, p. 183-216.

(⁵) G. C. Amstutz, *Bull. Geol. Soc. of Amer.*, New York, 69, n° 12, 1958, p. 1528.

(*École Nationale Supérieure de Géologie appliquée de Nancy.*)

GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Étude expérimentale de l'érosion des vases d'estuaires.* Note (*) de M. **Léopold Berthois**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les essais expérimentaux d'érosion d'une vase de Loire, par de l'eau pure et par de l'eau chargée de sable, ont permis de constater : 1° L'importance du temps de sédimentation préalable; 2° L'accroissement notable de l'érosion sous l'effet du sable jusqu'au moment où celui-ci se trouve incrusté dans la vase.

Ces expériences ont été effectuées dans une cuve cylindrique, de 1 m de diamètre, dans laquelle un bloc central délimite un canal circulaire à section rectangulaire de 0,30 m de largeur et de 0,50 m de profondeur.

Deux palettes portées par un bras transmettent à l'eau de la cuve une rotation continue. L'entraînement d'un plateau par friction d'un galet permet de réaliser, sans variation brusque, une gamme étendue de vitesses de courant que mesure un moulinet placé près du fond.

Le sédiment déposé dans la cuve provenait de l'estuaire de la Loire (région de La Martinière) et renfermait : 30 % de particules de 90 à 50 μ, 40 % de 50 à 20 μ, 21 % de 20 à 5 μ et 9 % de 5 à 0,3 μ.

La cuve a été remplie de 224 l d'eau, représentant une couche de 350 mm, puis l'ensemble a été laissé au repos pendant un temps de :

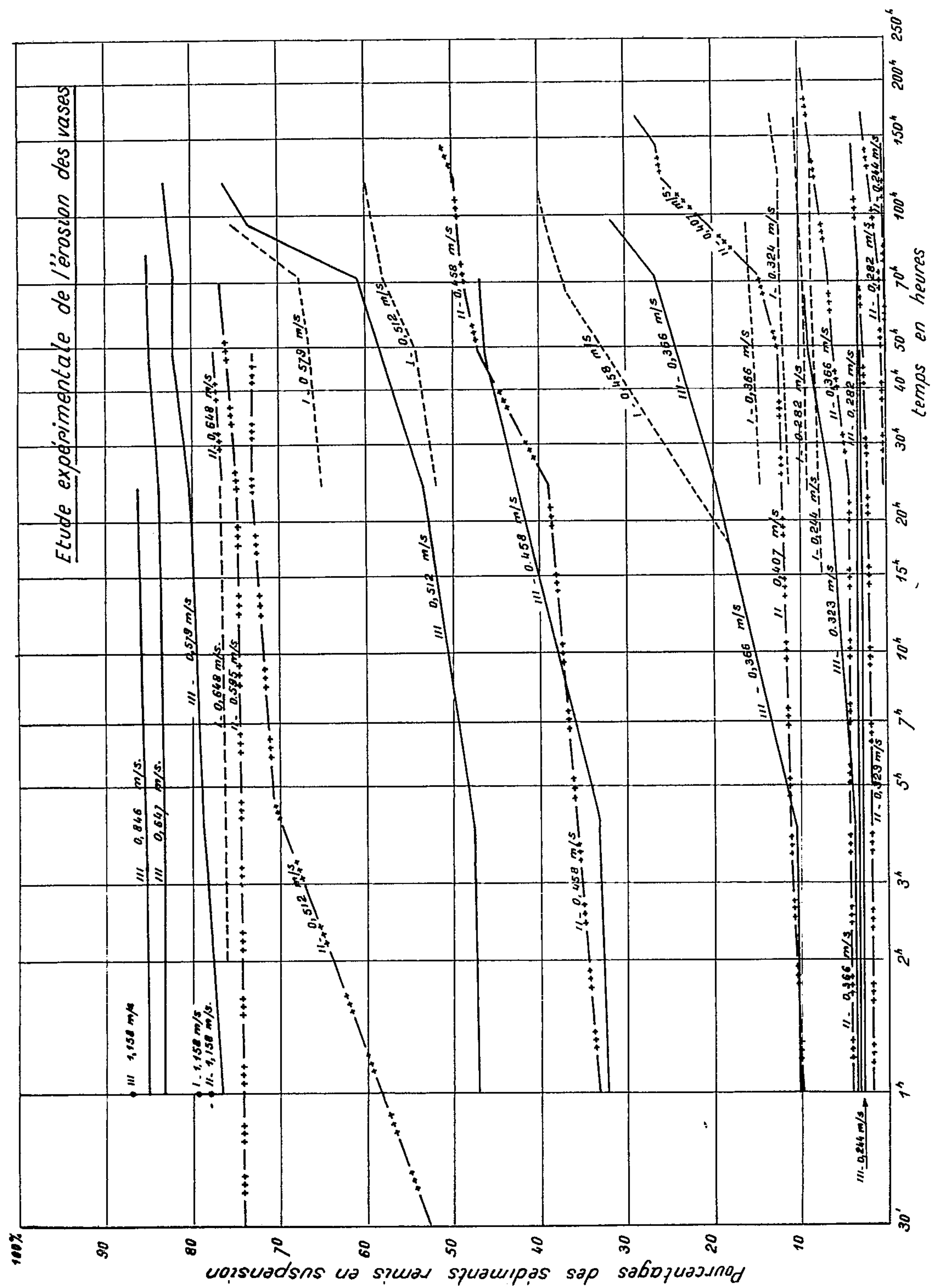
96 h pour la première expérience;
192 h pour la troisième expérience;
1 439 h pour la deuxième expérience.

Le principe de ces expériences était de provoquer l'érosion du sédiment déposé, d'abord par un courant d'eau pure, ensuite par un courant d'eau chargée de sable et de mesurer le pourcentage des éléments remis en suspension pour des vitesses échelonnées entre 0,24 et 1,158 m/s. Chaque vitesse adoptée était maintenue aussi longtemps que la turbidité augmentait d'une façon notable entre deux séries de mesures successives faites aux profondeurs de 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300 et 330 mm.

Pendant la première expérience, la cuve était remplie d'eau pure. Pour les deux autres expériences, j'avais ajouté 1 g/l (soit 224 g) de sable de granulométrie comprise entre 0,190 et 0,240 mm.

Les résultats des expériences I, II et III sont représentés sur la figure où sont exprimés les pourcentages de matériau remis en suspension par rapport au poids total déposé dans la cuve.

Ces pourcentages n'ont pas de signification en valeur absolue puisqu'ils différeraient pour d'autres positions des palettes utilisées pour le déplacement de l'eau. Les valeurs relatives d'une expérience à l'autre sont donc, seules, à considérer.


Etude expérimentale de l'érosion des vases
temps en heures
Pourcentages des sédiments remis en suspension
100%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
30'
1h
2h
3h
5h
7h
10h
15h
20h
30h
40h
50h
70h
100h
150h
200h
250h

L'examen du graphique montre que :

1° Pour les vitesses de 0,244, 0,282 et 0,324 m/s, l'augmentation du temps de sédimentation s'oppose à la remise en suspension. Il est déjà connu, en particulier en Loire, que la vase consolidée (jalle) est moins facilement érodable qu'un dépôt récent. Les expériences décrites précisent qu'une faible augmentation de la durée de sédimentation (quatre jours entre les expériences I et III) se fait fortement sentir sur l'érosion.

2° Pour les vitesses comprises entre 0,366 et 0,512 m/s, le sable ajouté (expériences II et III) a un effet abrasif important qui se manifeste par une plus forte remise en suspension au cours de ces deux expériences qu'au cours de la première.

3° Pour les vitesses comprises entre 0,595 et 0,648 m/s, toutes les courbes des pourcentages se groupent en un faisceau parallèle serré. Ainsi, à 0,648 m/s les courbes I (érosion sans sable) et III (érosion avec sable) sont en prolongement l'une de l'autre et la courbe III ne s'écarte que de 7 %.

La vidange de la cuve, palettes en action, montre que le sable s'est profondément incrusté dans le sédiment fin. Son effet abrasif cesse donc s'il n'y a pas de nouvel apport. On obtient alors, artificiellement, un faciès de transition « vase-sable » analogue à ceux observés au cours des carottages faits en Loire. Ceci confirme une observation, souvent faite en Loire, qu'un apport sableux franchit très rarement une zone vaseuse étendue.

(*) Séance du 8 juin 1960.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Mise en évidence au moyen du « concentrateur-magnétophone » de l'Observatoire de Chambon-la-Forêt, de signaux magnétiques précurseurs, lors des orages du* 11 *février* 1958 *et du* 16 *août* 1959.
Note (*) de MM. **André Cecchini**, **Georges Dupouy**, Mlle **Juliette Roquet** et M. **Édouard Selzer**, transmise par M. Charles Maurain.

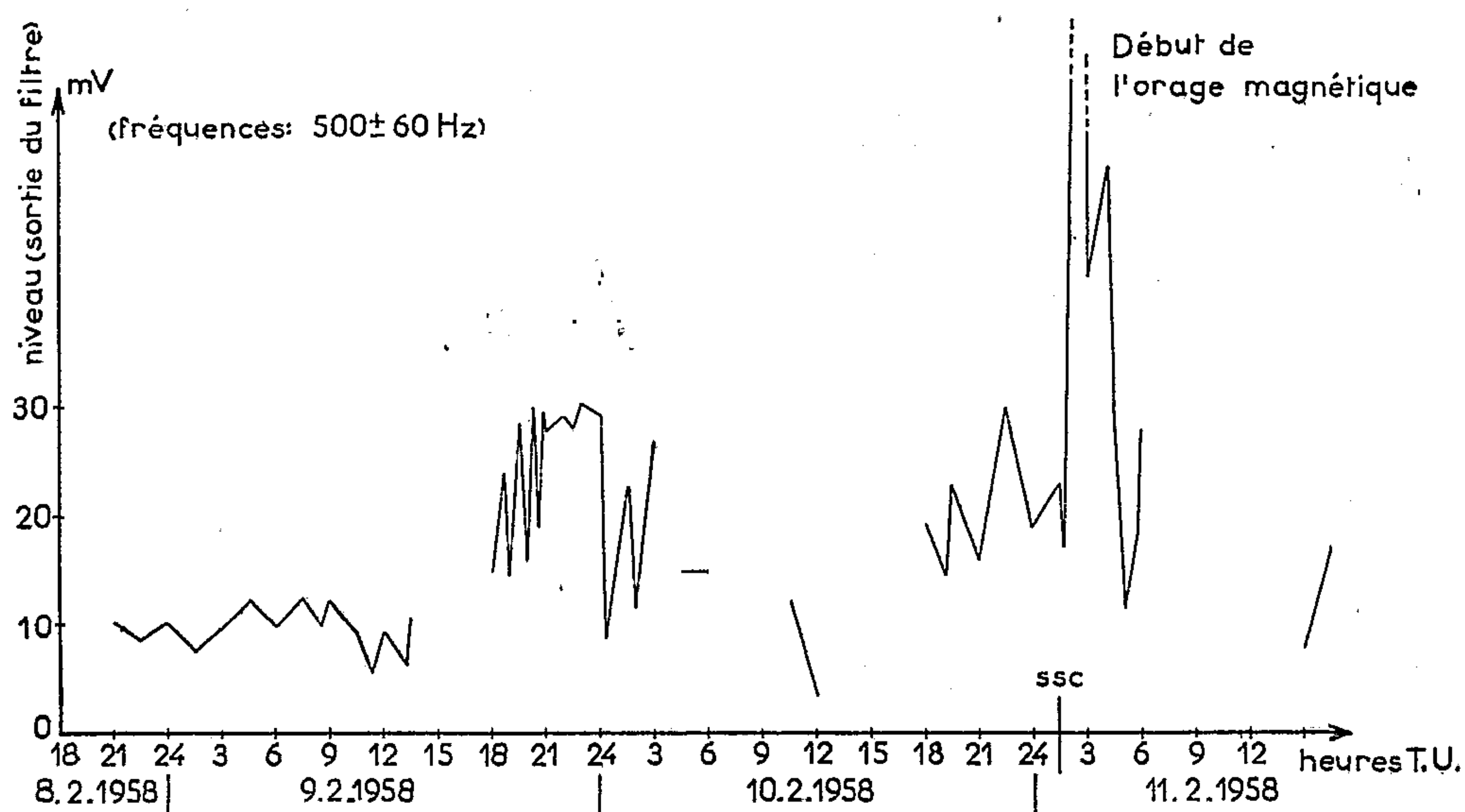
Un variomètre du type « concentrateur-magnétophone » a permis la mise en évidence de phénomènes naturels non encore décelables autrement.

Impressionner directement, sans intermédiaire électrique, un ruban de magnétophone par les variations du champ magnétique terrestre, nous est apparu vers 1945-1946 comme une possibilité technique nouvelle ([1]). Essentiellement, l'appareil doit comporter un « corps » collecteur de flux, et une « tête » chargée de l'impression magnétique. Notons qu'à cette époque on n'avait pas encore réalisé, à notre connaissance, d'aucune façon, d'enregistrement de phénomène géophysique sur ruban de magnétophone. Ce type d'enregistrement s'est maintenant multiplié à cause de ses avantages évidents (par exemple : rapports quelconques entre les vitesses d'enregistrement et celles des écoutes ultérieures). Mais on le fait habituellement de façon classique, c'est-à-dire en faisant appel à des intermédiaires électriques, et toute question de priorité mise à part, notre méthode conserve son intérêt spécifique, la « multiplication magnétique » qu'elle met en œuvre étant exempte de certains inconvénients majeurs de l'amplification électrique dite continue. L'appareil réalisé suivant nos projets a pu être expérimenté en service presque continu durant l'Année Géophysique Internationale et les résultats dépouillés par analyse électro-acoustique.

Réalisation. — Comme pour les enregistrements usuels sur bandes magnétiques, nous faisons appel à l'aimantation anhystérétique. A cause des très faibles vitesses d'enregistrement utilisées (environ 1/1000e des vitesses normales) la fréquence 50 Hz du secteur nous a permis la prémagnétisation convenable, acceptant une limite supérieure de l'ordre de 10 Hz pour celle des variations naturelles enregistrables.

L'appareil, de longueur totale 23 m, est construit à partir de bandes de mumétal-molybdène, de 0,3 mm d'épaisseur, des Aciéries d'Imphy. La *tête* rappelle la tête ordinaire d'un magnétophone (entrefer : 40 μ, puis 10 μ plus récemment). Le *corps*, muni d'épanouissements terminaux, collecte et transmet *partiellement*, jusqu'à la tête, le flux magnétique terrestre (ou plutôt ses variations). Le calcul de l'appareil comprenait

principalement la détermination de la longueur totale du corps et de la répartition le long de l'axe des surfaces transversales à donner au mumétal. On se donnait l'ordre de grandeur de la sensibilité désirée (1/10 γ) et des propriétés moyennes des bandes magnétiques. Plusieurs méthodes de calcul ont été essayées. Dans le projet (Selzer) présenté à Oslo ([1]), on a appliqué un schéma électrostatique de Louis Néel au cas limite d'un entrefer tendant vers zéro. Pour la réalisation définitive (Cecchini, Dupouy) les calculs ont été repris par des méthodes plus spécifiquement magnétiques, en assimilant le concentrateur à des ensembles d'ellipsoïdes de révolution et en faisant les corrections nécessaires par des procédés empirico-mathématiques (détermination des *facteurs de fuites* des différentes parties de



l'appareil). Pour éviter une saturation continue plus ou moins importante du métal, nous avons disposé l'appareil perpendiculairement au champ terrestre, donc dans un flux moyen nul, comme enregistreur des variations (rapides) de la déclinaison. Cependant les variations diurnes (lentes) de cette déclinaison ne permettent pas de réaliser parfaitement à tout instant cette condition.

L'étude expérimentale en champs artificiels (Dupouy-Roquet), non exposée ici, a montré que les réponses étaient plus complexes que prévu. Cependant, tenu compte de cette étude, on a pu valablement mettre l'appareil en service pour l'enregistrement des variations naturelles. Des faits intéressants, notamment ceux se rapportant à deux orages mondiaux, ont pu être dégagés. On notera que les fréquences ci-dessous, relatives aux vitesses de dépouillement, sont à diviser par 1000 environ pour retrouver les fréquences naturelles, et par suite les périodes (de 1 à 5 s), correspondantes.

Orage du 11 *février* 1958. — Son début brusque, « ssc », se présente le 11 février à 01 h 26 m T.U. L'analyse par tiers d'octaves a mis en évidence, sur les fréquences s'étalant de 220 à 1100 Hz, un accroissement de niveau (tension de sortie du filtre), débutant le 9 février entre 16 h 30 m et 18 h T.U. (intervalle défini par deux marques de temps successives et ne durant qu'environ 5 s à l'écoute), soit une trentaine d'heures avant le « ssc ». Cet accroissement de niveau est surtout marqué autour de la fréquence 500 Hz que nous avons retenue pour la représentation graphique ci-jointe. Elle a été faite en tenant compte des valeurs aux instants définis par les marques de temps, complétées par les valeurs extrêmes observées intermédiairement, le cas échéant. Les lacunes correspondent à des difficultés de lectures durant l'occurence de perturbations industrielles. Rappelons que du 8 au 12 février plusieurs éruptions chromosphériques importantes ont été observées.

Orage du 16 *août* 1959. — « ssc » à 04 h 04 m T.U. Une analyse semblable à la précédente a mis en évidence un accroissement de niveau entre 06 h 30 m et 07 h 30 m T.U., le 15 août (soit une vingtaine d'heures avant le « ssc »), sur les fréquences de 440 à 1100 Hz, mais particulièrement marqué autour de 500 Hz. Il a été suivi peu après, et jusque vers 09 h, d'un nouvel accroissement dans les deux bandes de fréquences centrées sur 800 et 1000 Hz. Enfin un renforcement général a commencé à se manifester peu avant 22 h 30 m (soit 6 h environ avant le « ssc »), sur toutes les fréquences inférieures à 900 Hz. Des perturbations industrielles ont, là encore, empêché des lectures continues. Des éruptions chromosphériques avaient été observées les 10 et 14 août.

L'écoute directe des enregistrements, à une vitesse également environ 1000 fois plus grande que celle du phénomène naturel, n'est pas sans intérêt : à l'oreille, les signaux relevés ci-dessus ont une qualité acoustique assez pure rappelant celle des sons éoliens, ce qui permet de les séparer, plus facilement parfois que par l'analyse purement quantitative, du « bruit » causé par les fluctuations magnétiques ordinaires aléatoires.

Une étude plus complète reste à poursuivre sur la corrélation entre le phénomène mis en évidence et l'orage magnétique qu'il semble annoncer. Ce phénomène prend-il naissance *lors de la même* éruption solaire que celle — supposée unique mais souvent indéterminée parmi plusieurs autres — qu'on associe en général au « ssc », ou sa corrélation avec l'orage n'est-elle due qu'à une corrélation entre ces diverses éruptions ? On sait que la même question peut être posée pour les « crochets » de l'effet Dellinger.

(1) E. SELZER, « *Multiplicateur* » *de champ magnétique terrestre pour magnétrons et magnétophones enregistreurs* (*Transactions of Oslo Meeting, IATME*, août 1948, p. 408-410).

BOTANIQUE. — *Recherches sur les* Meliaceæ : *un intéressant genre de* Turræeæ, *le* Calodecaryia *J. F. Ler.* (*deux espèces*), *endémique à Madagascar.* Note (*) de M. **Jean F. Leroy**, présentée par M. Henri Humbert.

L'unité du genre *Turræa* L., dont on connaît près de 100 espèces, pour la plupart africano-malgaches, ne semble pas un fait bien assuré, et l'on s'est efforcé à maintes reprises, mais apparemment sans succès, de le démembrer en une pluralité de taxons (ce qu'attestent les noms de *Quivisia*, *Calodryum*, *Rutæa*, *Grevellina*, etc.). Plus heureux que mes devanciers, mais aussi disposant d'un matériel d'étude beaucoup plus abondant, j'ai pu obtenir un premier résultat assez marquant, savoir : la découverte, à l'intérieur du *Turræa sensu lato*, d'un type structural tout à fait original et parfaitement défini, représenté dans l'état actuel de nos connaissances par deux espèces. J'ai donné à cette entité taxonomique de niveau générique le nom de *Calodecaryia* [1]. Je me propose dans cette Note de dégager l'intérêt morphologique et géographique qui s'attache à ce genre.

Les figures 2 et 4 ci-jointes mettent en évidence les deux caractères essentiels (dont le diagramme, *fig.* 1, ne rend pas compte) de la fleur :

1° *Étamines libres au moins sur les 2/3 ou les 3/4 de leur longueur.* Chez tous les *Turræa* les étamines sont fixées sur le bord ou à l'intérieur d'une couronne staminale. Avec ses feuilles simples, coriaces, spatulées ou linéaires, et cet androcée singulier, le *Calodecaryia* tranche nettement au sein des *Meliaceæ.*

2° *Graine campylotrope.* Les *Meliaceæ* ont généralement des graines anatropes ou semi-anatropes à embryon droit ou légèrement incurvé. La structure ici en cause représente une phase de l'évolution vers un type sapindacéen; elle relie solidement les *Turræa* à une énigmatique plante d'Afrique australe, le *Nymania capensis* dont Baillon avait fait le type d'une tribu de Sapindacées, et Harms un élément des *Meliceæ-Turræeæ.* Il semble maintenant que la conception de Harms, proposée par son auteur sous toute réserve, doive être considérée comme fondée. La figure 4 montre comment on passe des *Quivisia-Turræa* au *Nymania*, par l'intermédiaire du *Calodecaryia.* Il faut noter dans la graine de ce dernier la présence d'un fort épaississement qui résulte du repliement campylotrope et d'une soudure associée des bords repliés. Chez le *Calodecaryia* et chez le *Nymania* le type floral et la disposition de la graine sont essentiellement les mêmes, mais le *Nymania* représente d'autre part un degré d'évolution beaucoup plus élevé : fl. 4-mères, légèrement asymétriques, à albumen réduit (l'androcée y est aussi amélioré, les anthères sont mobiles sur le filet alors qu'elles sont, chez le *Calodecaryia*, directement et rigidement solidaires de filets anthéroïdes (*fig.* 3).

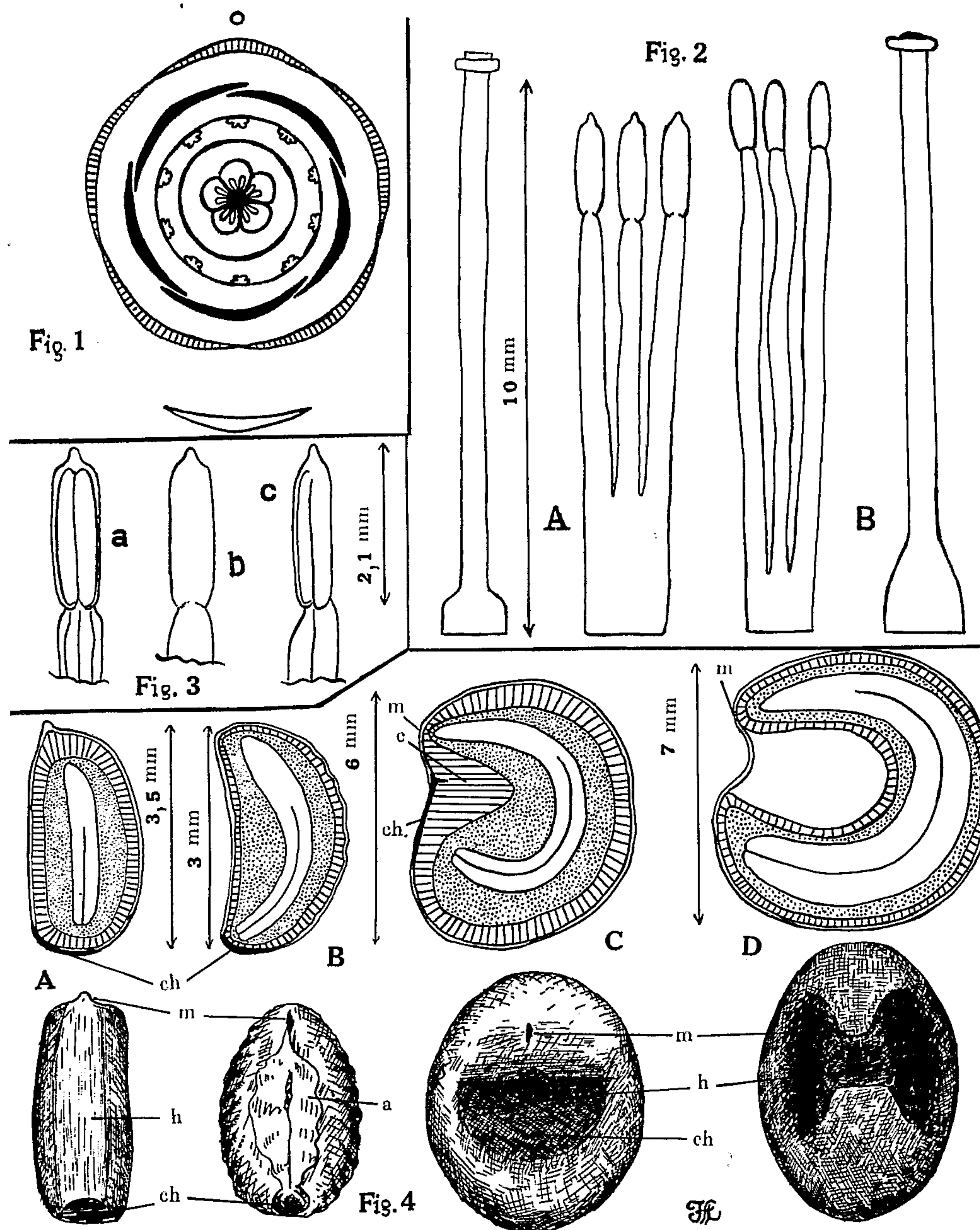


Fig. 1. — Diagramme floral (le disque, qui peut être subnul, est représenté par un anneau) une telle figuration ne peut rendre compte des caractères essentiels : non connation des filets staminaux sur la plus grande partie de leur longueur, graines campylotropes.

Fig. 2. — Androcée et gynécée chez le *C. crassifolia* (A) et le *C. pauciflora* (B) (étamines vues de l'extérieur).

Fig. 3. — Anthère vue de l'intérieur, de l'extérieur et latéralement, chez le *C. crassifolia.*

Fig. 4. — La graine vue en section longitudinale et (*en bas*) selon son aspect ventral chez un *Quivisia sp.* (A), un *Turræa sp.* (B), le *Calodecaryia crassifolia* (C) et le *Nymania* (*Aitonia*) *capensis* (D) (ch, chalaze; m, micropyle; h, hile; a, arille; c, côte tégumentaire). En A, l'embryon est droit, le hile occupe toute la surface ventrale de la graine, la chalaze est à l'opposé du micropyle. Une courbure est amorcée en B. En C et D, la disposition campylotrope est atteinte (cas peut-être unique dans la famille). (En D la figure n'est qu'approximative du fait de l'insuffisance du matériel.)

Les *Calodecaryia* sont des arbres généralement petits ou des arbustes buissonnants étroitement adaptés, semble-t-il, au climat extrêmement sévère du Sud de Madagascar. L'une des espèces, *C. pauciflora*, à feuilles graciles, vit vers Betioky sur les confins de la *brousse à Euphorbes et à Didierea* définie par Perrier de la Bâthie et Humbert, brousse qui semble être le domaine propre à la seconde espèce (*C. crassifolia*); cette dernière en effet se manifeste sur les sables entre Ambovombe et le cap Sainte-Marie; on la reconnaît à ses feuilles coriaces et spatulées, ses filets staminaux plus longuement connés, la forme de ses inflorescences et de ses fleurs. Il est tout de même remarquable de constater que ces deux *Meliaceæ* marginales, que ces deux genres de *Turræeæ* n'occupent point une aire quelconque : comme les *Ptæroxylaceæ*, petite famille de Sapindales dont j'ai fait état dans une précédente Note [2], les *Calodecarya* occupent une aire *africano-malgache limitée à l'hémisphère sud*; dans l'un et l'autre cas aussi une même discontinuité géographique se trouve être corrélative d'une évolution taxo-morphologique parallèle.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) En l'honneur de R. Decary, le célèbre explorateur de la flore malgache, qui a le premier (1925) récolté des spécimens de cette plante.

Voici les diagnoses brèves du genre et des deux espèces :

Calodecaryia gen. nov. Calyx cupuliformis (4-)5-dentatus. Petala (4-)5, contorta, ± 10mm. longa. Stamina 8-10, filamentis crassis *basi connatis*; antheræ sessiles, basifixæ, erectæ. Discus annularis brevissimus vel subnullus. Ovarium (4-)5-loculare, loculis cum petalis alternis, 2-ovulatis. Ovula collateralia, *campylotropa*. Stylus cylindricus, stigmate discoideo. Fructus capsularis, loculicidus, (4-)5-valvis. Semina *orbicularis*, plusminusve reniformia, *incurva*, *exarillata*, testa *dura*, lævi, hilo ventrali, albumine carnoso; *embryo curvus*, cotyledonibus foliaceis. Radicula *longa*, recta, supera, e cotyledonibus exserta. Arbores v. frutices. Folia simplicia. Flores axillares breviter cymosi v. racemosiformibus (Typus : R. Decary 16 073, Herbier Muséum, Paris.)

C. pauciflora sp. nov. foliis petiolatis, obovato-ellipticis, basi acutis, apice obtusis v. retusis, integris, utrinque glabrissimis, 4-5 cm. longis, 7-10 mm. latis, firmulis, nitidis nervis secundaris adscendentibus, utrinque prominulis; cymis 3-4-floris; floribus pedicellatis, petalis obovato-spathulatis; staminibus 8-10 vix ad 1/4 longitudinis in tubum coalitis, antheris ± 1,2 mm longis, ovario ± 1,3 mm alto (*Typus* : R. Decary 16 073 H.M.P.)

C. crassifolia sp. nov. foliis petiolatis, oblongo-spathulatis v. linearis, apice retusis v. obtusis, integris, utrinque glabrissimis, 4-8 cm longis, 2-15 mm latis, coriaceis, nervis secundaris adscendentibus, utrinque prominulis; racemis multifloris; floribus longe pedicellatis, petalis oblongis; staminibus 8-10 vix ad 1/3 longitudinis in tubum coalitis, antheris ± 2,1 mm longis mucronulatis, ovario ± 0,8 mm alto (*Typus* : R. Decary n° 3540, H.M.P.)

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1001.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Production expérimentale dans la cellule végétale anoxique de « nebenkerns » ergastoplasmiques*. Note (*) de M. **Pierre Gavaudan**, Mlle **Hélène Poussel** et M. **Michel Guyot** [1], présentée par M. Clément Bressou.

Sous l'influence de l'anoxie, des formations lamellaires concentriques apparaissent dans le cytoplasme des cellules de méristèmes radiculaires de *Hyacinthus orientalis*; ces figures rappellent les nebenkerns ergastoplasmiques des cellules animales.

L'anoxie et les poisons respiratoires [Gavaudan et Lamardelle [2]] provoquent, dans les méristèmes radiculaires, des troubles mitostatiques et mitoclasiques accompagnés d'importantes perturbations cytoplasmiques. Des éléments lamellaires, associés en groupements concentriques, constituent des figures remarquables imprimant à la structure cellulaire un caractère très original. Découvertes chez *Triticum vulgare* et provisoirement nommées « corps en écailles », ces formations furent retrouvées et systématiquement étudiées par Arnaud-Lamardelle [3] dans le même objet, ainsi que dans d'autres végétaux; ce même auteur observa aussi qu'une certaine vésiculisation des mitochondries ou leucoplastes accompagnait la formation des corps en écailles et souligna la ressemblance entre ces derniers et les figures ergastoplasmiques concentriques décrites dans la cellule animale.

Reprenant cette étude sur le méristème radiculaire de *Hyacinthus orientalis*, Vigneau [4] assimila les corps en écailles aux formations ergastoplasmiques concentriques du type décrit par Garnier [5] dans les cellules glandulaires et dont l'existence a été confirmée par la microscopie électronique [Haguenau [6]]. Peu après, nous fondant sur une diminution parfois apparente du nombre des mitochondries allongées au cours de l'anoxie, ainsi que sur les faits connus relatifs à la vésiculisation mitochondriale et à la formation des « plages mitochondriales » tels qu'ils ont été décrits par Dangeard [7], Buvat [8], Geneves [9] et Fredericq [10], nous avons cru devoir repousser l'assimilation des corps en écailles à l'ergastoplasme [Gavaudan, Guyot et Poussel [11]]; nous avons ainsi proposé de considérer ces formations comme des dérivés mitochondriaux; par ailleurs, les premiers résultats que nous avions obtenus au microscope électronique ne nous avaient pas permis de donner à ce problème une solution satisfaisante.

Nous exposons ici les résultats de nouvelles recherches conduites parallèlement par les méthodes de la cytologie classique et électronique. Les méristèmes radiculaires de *Hyacinthus orientalis*, soumis à l'anoxie (azote ou vide de la trompe à eau) pendant 18 à 40 h, ont été fixés aux liquides de Bouin, Helly, Benda et colorés à l'hématoxyline ferrique pour l'étude

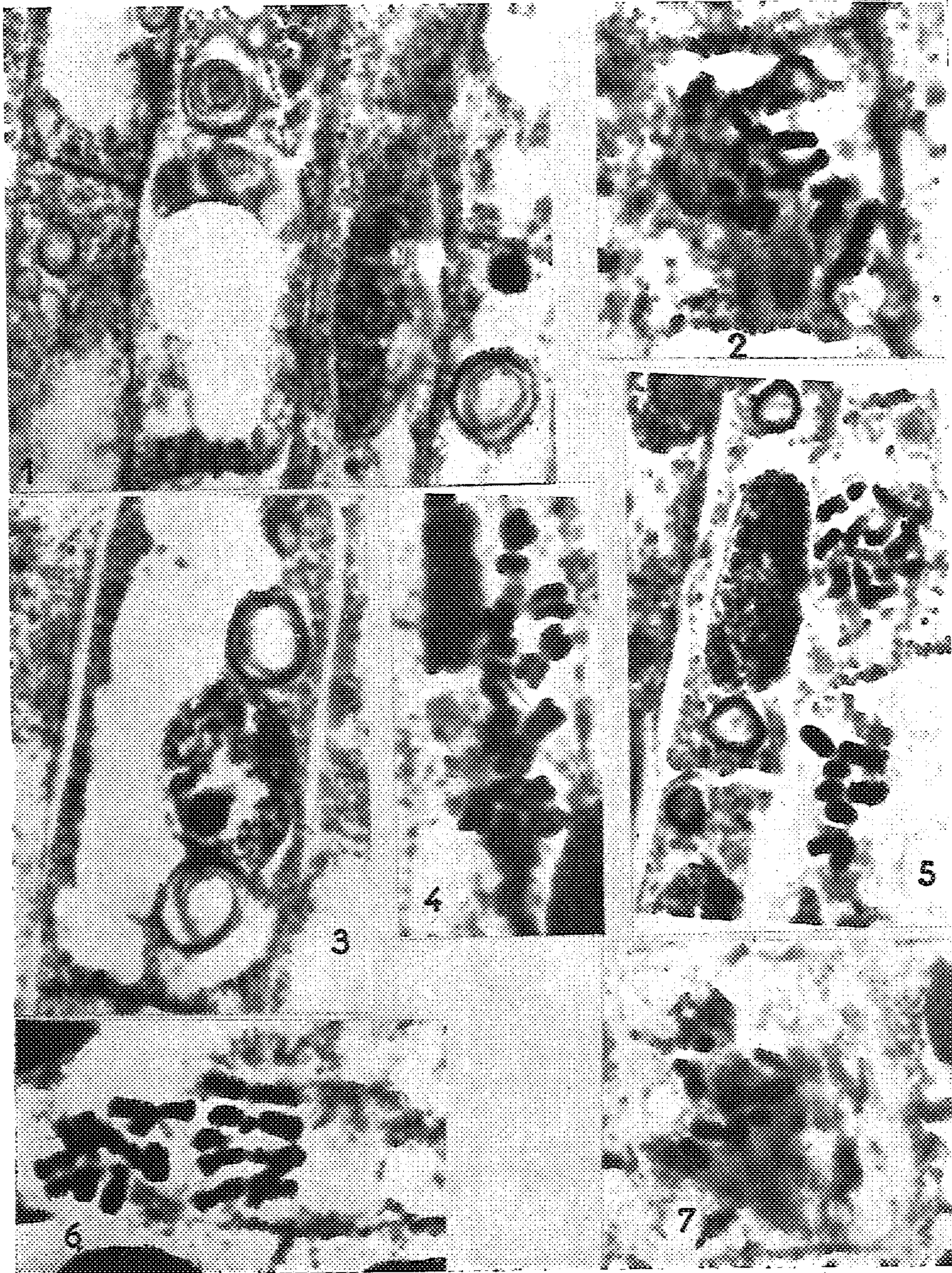
cytologique classique, ainsi qu'à l'acide osmique tamponné pour l'étude au microscope électronique (inclusion au méthacrylate de butyle, sections au Porter-Blum, observations au microscope électronique « J. E. M. T 2 »). Toutes les fixations ont permis de mettre régulièrement en évidence les corps en écailles.

1° *Cytologie classique.* — Les cellules contiennent un ou plusieurs « nebenkerns », souvent deux seulement, situés de part et d'autre du noyau dans les cellules à bipolarité très exprimée (*fig.* 3 et 5) et qu'on peut résoudre en quatre à huit écailles plus ou moins chromophiles souvent centrées par un corpuscule plus chromatique (*fig.* 1); les figures 1, 3 et 5 montrent divers aspects de « nebenkerns », leurs dimensions relatives et leur disposition par rapport au noyau. Dans des méristèmes radiculaires riches en cellules possédant des corps en écailles, on peut encore observer des prophases et métaphases à chromosomes épaissis (*fig.* 2, 4, 5, 6 et 7), cependant que l'appareil fusorial peut conserver sa fibrillation (*fig.* 7). Les cellules en division, elles-mêmes, montrent parfois des figures en écailles (*fig.* 2) témoignant de la bénignité relative d'une anoxie sévère prolongée plus de 24 h. Les phénomènes sont d'ailleurs réversibles et après retour en milieu normalement oxygéné, les corps en écailles disparaissent, cependant que les racines recouvrent leur pouvoir de croissance.

2° *Cytologie électronique.* — La microscopie électronique permet de retrouver les corps en écailles qui ressemblent aux « nebenkerns » ergastoplasmiques des auteurs ([6]) constitués par un nombre de feuillets variable (jusqu'à une vingtaine) mais plus élevé que celui des écailles observées en microscopie ordinaire (*fig.* 8, 9, 10 et 11). Les « nebenkerns » sont plus ou moins réguliers, centrés autour d'une grosse vésicule relativement claire (*fig.* 8) ou possédant un contenu plus ou moins dense avec diverses inclusions (*fig.* 9, 10 et 11), souvent les marges libres des feuillets libèrent des franges de microvésicules. Nous n'avons pas observé de figures de transition entre le chondriome et les nebenkerns. Bien que certains auteurs [*voir* discussion dans la revue de Haguenau ([6])] aient fait jouer un rôle aux mitochondries ou aux « nebenkerns » eux-mêmes dans la genèse de l'ergastoplasme, nous ne conclurons en aucune façon sur ce point. L'analogie entre les « nebenkerns » induits expérimentalement dans la cellule végétale sous l'influence de l'anoxie et ceux observés dans la cellule animale est trop grande pour être sans signification. A ce propos, nous ferons les deux remarques suivantes : 1° l'ergastoplasme paraît posséder des propriétés mécaniques curieuses ou bien révèle celles de la substance fondamentale,

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 7 (G × 1600); Fig. 8 à 10 (G × 5000, définitif × 15000).
NO, noyau; NE, nebenkern; VC, vésicule ou invagination cytoplasmique dans le noyau; M, mitochondrie; V, vacuole; L, leucoplaste.


1
2
3
4
5
6
7

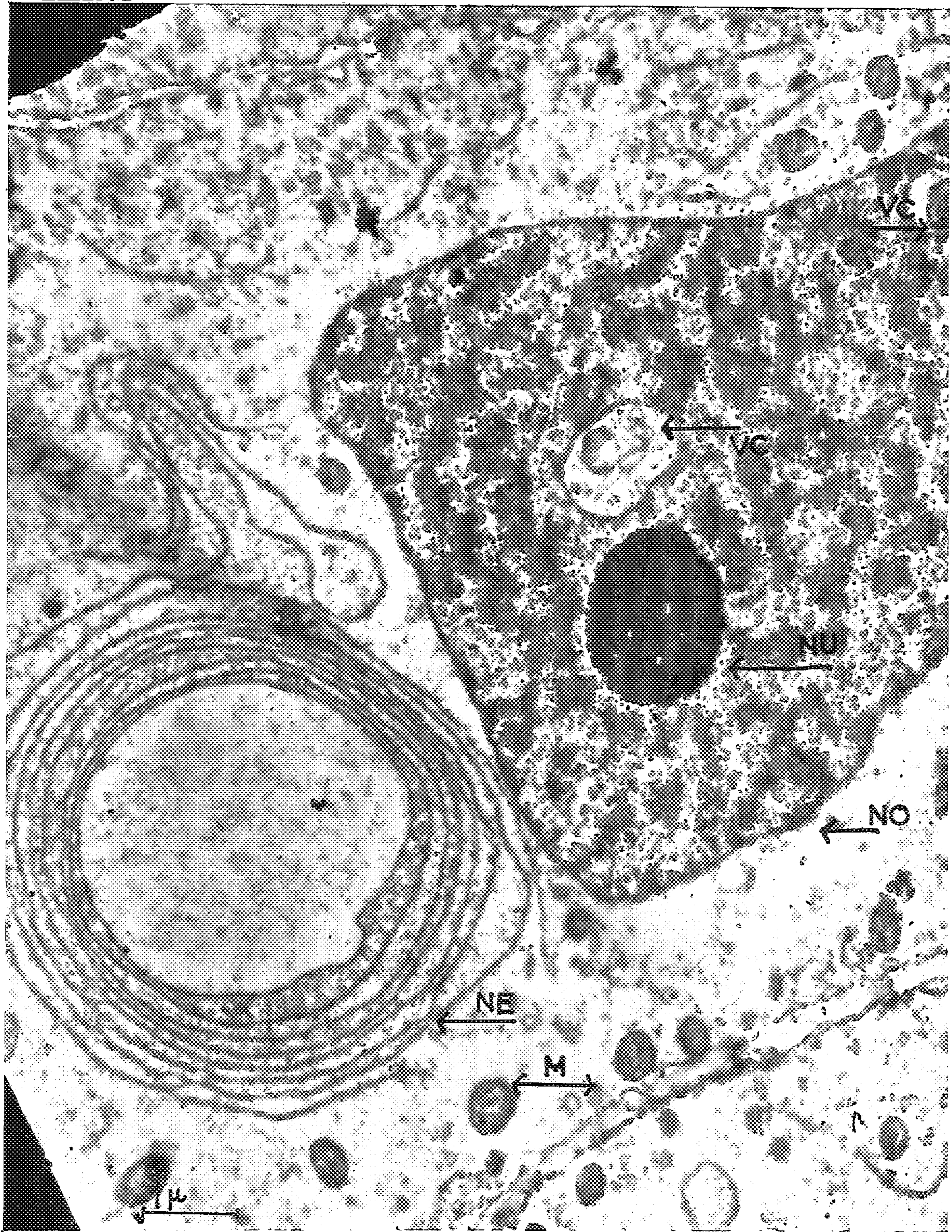


Fig. 8.

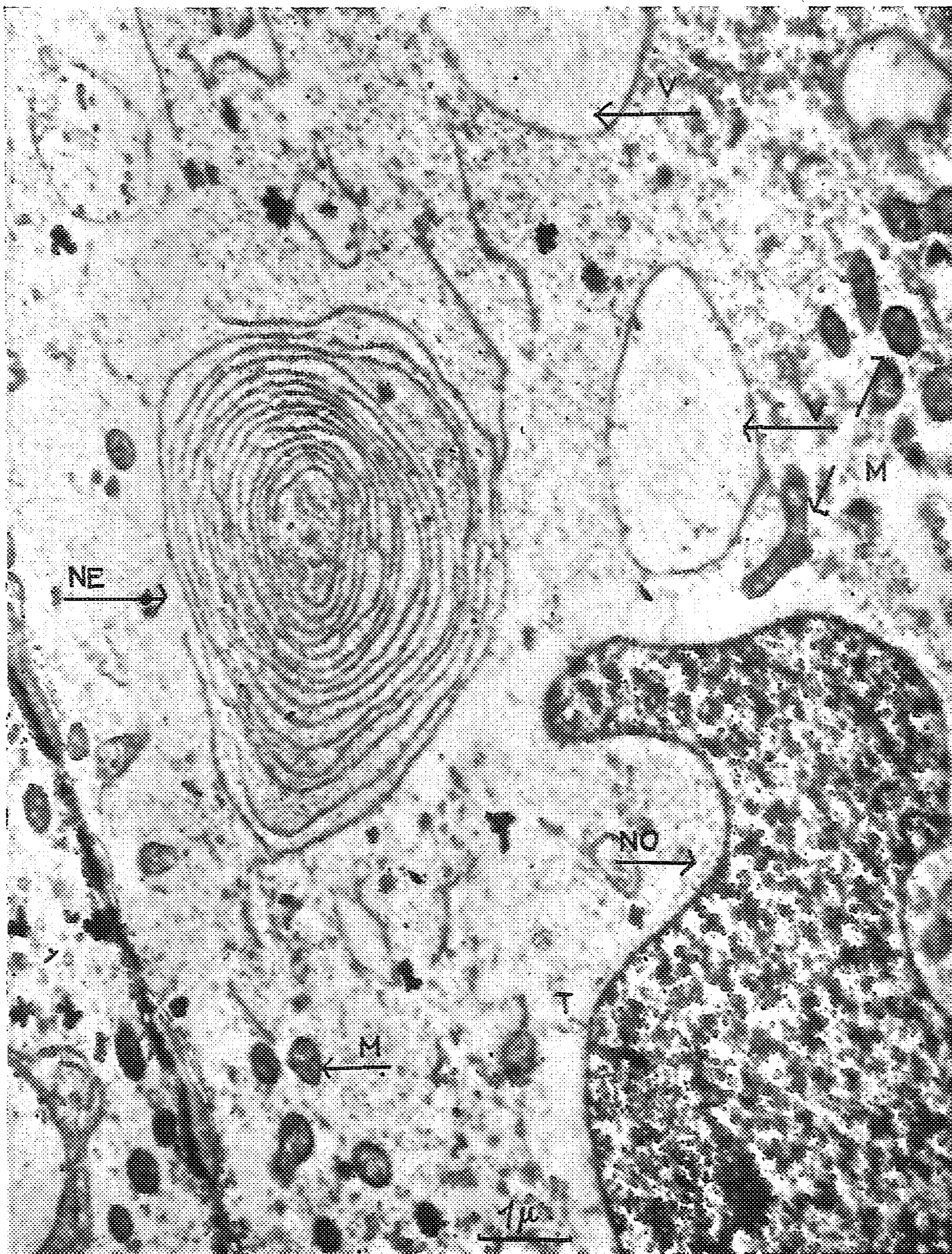


Fig. 9.

Fig. 10.

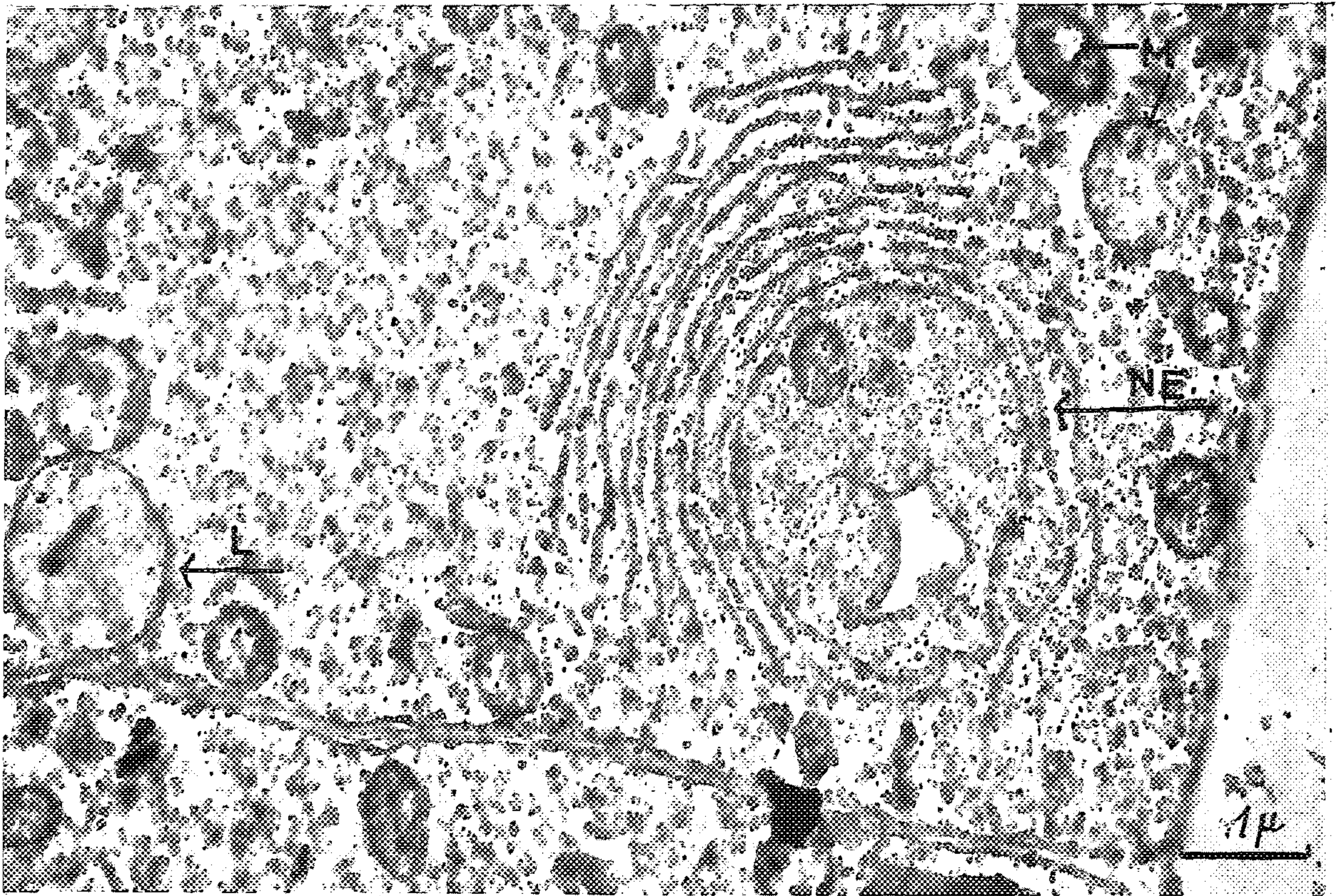
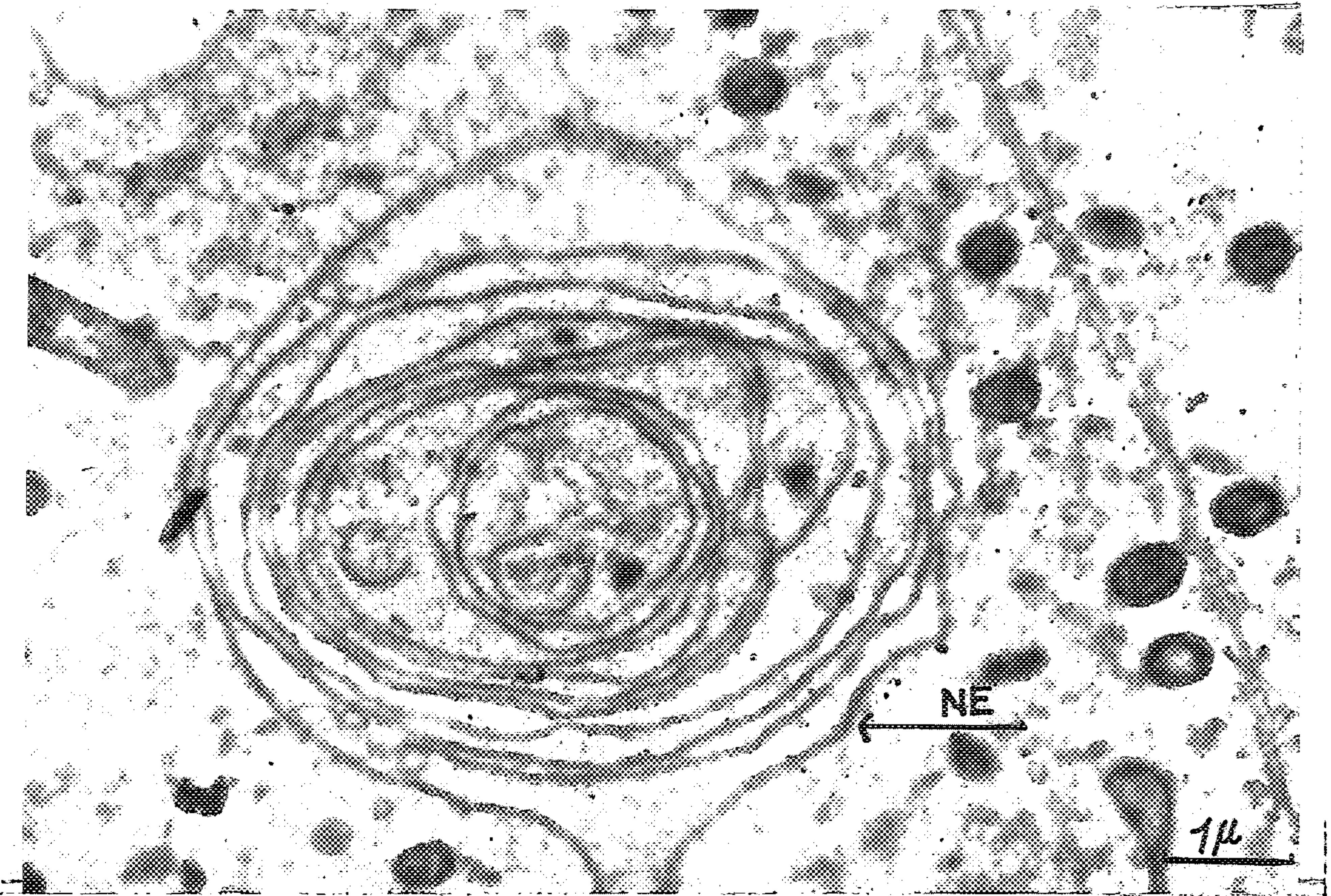


Fig. 11.



ses mouvements étant actifs ou passifs; 2° on peut se demander si dans la cellule animale la valeur du rH, c'est-à-dire le régime respiratoire, notamment dans les cellules glandulaires, ne jouerait pas aussi un rôle important dans la morphologie de l'ergastoplasme.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) Avec la collaboration technique de M. Roger Lacotte.

(2) P. Lamardelle et P. Gavaudan, *Comptes rendus trav. Lab. Biol. vég. Fac. Sc., Poitiers*, n° 6, 1953, p. 1-3.

(3) P. Arnaud-Lamardelle, *Recherches sur quelques problèmes relatifs à l'action des substances cinétoclasiques* (*Thèse Sciences*, Fac. Sc. Poitiers, 1955); *Comptes rendus trav. Lab. Biol. vég. Fac. Sc. Poitiers*, n° 11, 1959, p. 1-194.

(4) J. Vigneau, *Recherches sur les cellules à raphides et les formations ergastoplasmiques* (*Dipl. Études Sup.*, Fac. Sc. Poitiers, 1959, manuscrit).

(5) C. Garnier, *Thèse Médecine*, Nancy, 1899.

(6) F. Haguenau, *The ergastoplasm. Int. rev. of Cytol.*, 7, 1958, p. 425-483.

(7) P. Dangeard, *Protoplasmatologia*, 3, AI, 1958, p. 1-35.

(8) R. Buvat, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1187; 224, 1947, p. 358; 224, 1947, p. 668.

(9) L. Genèves, *Thèse Doc. Sc.*, Paris, 1954, 207 pages.

(10) J. Fredericq, *Arch. Biol.*, 69, 1958, p. 167-342.

(11) P. Gavaudan, M. Guyot et H. Poussel, *Coll. int. C.N.R.S. sur l'action antimitotique et cinétoclasique de substances chimiques*, Montpellier, 1959 (sous presse).

Faculté des Sciences de Poitiers, Station Biologique de Beau-Site, Laboratoire de Microscopie électronique.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La circumnutation de la tige d'un* Phaseolus *rendu volubile par l'acide gibbérellique.* Note (*) de MM. **Lucien Baillaud** et **Yves Monnier**, présentée par M. Raoul Combes.

Induction du port volubile par l'acide gibbérellique chez une variété naine du *Phaseolus vulgaris.* Mouvement révolutif semblable à celui des tiges volubiles typiques par le sens, l'amplitude, la période, l'orientation et les variations simultanées de la hauteur de l'apex et de la vitesse linéaire.

Nos expériences portent sur le Haricot nain « supermétis grain chamois strié vert et blanc ». Après un prétrempage de 18 h dans l'eau, nous avons semé les graines (dans des pots placés dans un bac à eau) et les plantes se sont développées sous une température de 25 ± 1° C, un éclairement blanc de 2 500 à 3 500 lx sensiblement continu [fourni par des tubes « Phytor » (1)] et un degré hygrométrique de 60 à 80 %. Lorsque les plantes ont été âgées de 8 jours, la première paire de feuilles épicotylées a commencé de s'épanouir tandis que la croissance globale ralentissait. A partir du 10e jour nous avons déposé quotidiennement (sauf par accident, le 12e jour) une goutte d'une solution d'acide gibbérellique à 100.10^{-6} sur leur région apicale.

Dès le 12e jour les plantes ont l'aspect de plantes volubiles. La tige est grêle, de diamètre voisin de 1 mm. La zone d'allongement est étendue, les feuilles ont une dimension normale, le nombre des entre-nœuds est le même que chez les témoins nains (4 à la fin du développement). Les bourgeons axillaires de forme étirée atteignent ou dépassent 1 cm alors que ceux, plus épais, des variétés volubiles, ont une longueur voisine de 1 mm. Le limbe foliaire est pâle et les nervures ne sont pas épaisses. Ces tiges sont animées d'un mouvement révolutif. A titre d'exemple nous allons décrire le mouvement de l'une d'elles, observée 5 jours après la première application d'acide gibbérellique (tige rendue volubile et animée d'une croissance de 44 mm en 12 h grâce à une zone d'allongement étendue sur 6 cm environ). La projection orthogonale de la trajectoire sur un plan horizontal est presque circulaire; la révolution s'effectue dans le sens positif, inverse des aiguilles d'une montre, l'amplitude est ici de 14 cm, ce qui est dans la norme chez les plantes volubiles. La période est comprise entre 1 h 25 mn et 1 h 35 mn. La trajectoire est orientée vers le haut; elle est légèrement oblique; à chaque révolution l'apex passe par un maximum et un minimum de hauteur en même temps que par un maximum et un minimum de vitesse. Les fluctuations de la vitesse ne dépassent pas le rapport de 1 à 4; en comparant les variations de la vitesse de l'apex au diamètre de la tige, on peut estimer la vitesse linéaire du déplacement latéral du maximum d'allongement à la surface de la tige (grandeur jamais encore calculée à

notre connaissance) : cette vitesse varie, approximativement entre 0,07 et 0,26 mm/5 mn et a une valeur de 0,17 mm/5 mn (environ la moitié de la vitesse moyenne de la croissance longitudinale). Tous ces caractères sont analogues à ceux des plantes normalement volubiles.

D'autres observations confirment dans l'ensemble ces résultats, avec quelques restrictions : l'amplitude est généralement plus petite; la période varie entre 70 et 135 mn; le rythme des fluctuations de la vitesse est assez variable (phénomène bien connu chez les tiges volubiles). Nous avons observé des enroulements (toujours de sens positif).

On savait déjà que l'acide gibbérellique peut rendre volubiles des plantes normalement naines; les plantes normalement volubiles posséderaient spontanément un facteur analogue à l'acide gibbérellique ([2]). Cette découverte et cette hypothèse ont été publiées en même temps que nous étions amené ([3]) à supposer l'enchaînement des phénomènes suivants : inhibition des auxines-oxydases, faible activité auxines-oxydasique ([4]), forte activité auxinique, croissance active, port volubile. A la même époque, Pilet ([5]) mit l'accent sur le fait que l'acide gibbérellique est un inhibiteur des auxines-oxydases et, par là, un protecteur d'auxines, et Klanke ([6]) venait de restituer, par un traitement auxinique, l'activité révolutive qu'avaient perdue des tiges décapitées de *Cuscuta lupuliformis*. Sans vouloir dissimuler la part de l'hypothèse pure dans ces propositions, nous croyons pouvoir remarquer entre elles une cohérence frappante; notre hypothèse pourrait être confirmée et complétée ([7]); l'inhibition présumée des auxines-oxydases serait soit provoquée, expérimentalement, par l'acide gibbérellique, soit spontanée et due à un facteur endogène analogue à lui ([2]). Cette conception est peut-être confirmée encore par l'action positive de l'étiolement sur le volubilisme de certaines espèces : la protection, présumée, des auxines serait due, par exemple, à l'absence de leur photolyse ([8]).

Cependant chez les tiges volubiles l'enroulement ne résulte pas seulement d'une croissance rapide, mais aussi de polarités latérales et d'un rythme particulier de l'allongement des génératrices ([7]) : un ample mouvement révolutif est essentiel. Il n'était pas évident qu'il en fût de même sous l'influence du traitement par l'acide gibbérellique. A. Tronchet et ses collaborateurs ([9]) ont récemment décrit une circumnutation active provoquée ou accentuée par l'acide gibbérellique chez diverses plantes (*Zinnia* par exemple), ce mouvement se rapproche de celui des tiges volubiles typiques par certains caractères mais il en diffère notablement à notre avis : sens variable, trajectoire plus ou moins elliptique, minimum de la vitesse aux deux extrémités du grand axe de la trajectoire (tous caractères imputables, peut-être, à des phénomènes d'hypercourbure) amplitude faible et absence d'enroulement. Chez le Haricot, le mouvement révolutif provoqué ou stimulé par l'acide gibbérellique paraît beaucoup plus semblable à celui des tiges spontanément volubiles.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) R. Bouillenne et M. Fouarge, *Bull. hortic.* (Liège), 8, 1953.

(2) F. Lona, A. Bocchi et A. Peri, *Nuovo Giorn. bot. Ital.*, 63, 1956, paru 1957, p. 496.

(3) L. Baillaud, *Thèse Sciences*, Besançon, 1957.

(4) P. E. Pilet et L. Baillaud, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1530.

(5) P. E. Pilet, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1327; *Bull. Soc. bot. Suisse*, 68, 1958, p. 54.

(6) H. W. Klanke, *Dissertation*, Giessen, 1957.

(7) L. Baillaud, *Année biol.*, 34, 1958, p. 17.

(8) L. Baillaud, *in* W. Ruhland, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 17, n° 2 (sous presse).

(9) A. Tronchet, J. Tronchet et J. P. Perney, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 576 et travaux en cours.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur un réactif des composés indoliques et ses conditions d'utilisation pour le dosage de l'acide indol-3-acétique dans les extraits végétaux.* Note (*) de Mme **Jenny Phipps**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'utilisation comparée du réactif de Salkowski et d'un nouveau réactif des composés indoliques pour le dosage de l'acide indol-3-acétique dans les extraits végétaux peut amener d'utiles remarques.

R. S. Platt et K. V. Thimann [1] ont signalé le trouble apporté par les composés phénoliques sur la réaction colorée de l'acide indol-3-acétique (AIA) par le réactif de Salkowski. En essayant de rendre ce test moins sensible aux phénols, il nous a été possible de trouver un nouveau réactif des composés indoliques. Le réactif de Salkowski modifié par S. A. Gordon et R. P. Weber [2] nous a servi de base.

Parmi les sels ferriques, notre attention a été retenue par le sulfate ferrique. Comme acide minéral, nous avons utilisé soit l'acide perchlorique, soit l'acide sulfurique. Le sulfate ferrique étant très peu soluble dans les solutions concentrées de ces acides, après divers tâtonnements, nous avons adopté pour le réactif la préparation suivante :

On met en suspension dans un erlenmeyer de 100 ml muni d'un réfrigérant, 120 mg de sulfate ferrique dans 15 ml d'eau distillée et l'on porte 10 mn au bain-marie bouillant. On refroidit. Le résidu rouge abandonné par le sulfate ferrique se remet en solution après addition de 3 ml d'acide sulfurique concentré. On refroidit pendant l'opération. On pipette 6 ml de cette solution; on y ajoute 4,2 ml d'eau distillée et 14,8 ml d'acide sulfurique concentré tout en refroidissant. On obtient ainsi 25 ml d'un réactif pratiquement incolore qu'on utilise après 24 h. Il se conserve trois semaines au moins à la température ordinaire.

1. Conditions d'utilisation. — 1° *Dosage quantitatif de l'AIA.* — A 1 ml de solution à éprouver, on ajoute 1 ml de réactif. On laisse la coloration rouge se développer pendant 15 mn dans un bain-marie à 25° C. La lumière n'entrave pas son développement.

Avec le réactif de Salkowski, à 1 ml de solution à éprouver, on ajoute 2 ml de réactif. On laisse la réaction se produire à l'*obscurité* au bain-marie à 40° C. Les lectures sont faites au bout de 10 mn. Dans les deux cas, la courbe des densités optiques établie en fonction des concentrations en hétéroauxine se présente comme deux segments de droite de pentes différentes (*fig.* 1 et 2). L'explication de ce phénomène a été apportée récemment par A. M. Mayer [3].

Dans les conditions précisées ci-dessus, notre réactif est plus sensible que le réactif de Salkowski.

2° *Influence des corps à fonction phénolique.* — *a.* Si l'on utilise de faibles concentrations par exemple 2.10^{-5} M, des corps étudiés : gaïacol, pyrocatéchol, pyrogallol, on n'a pas de changement avec le nouveau réactif, tandis que la perte de coloration avec le réactif de Salkowski est déjà sensible (*fig.* 1 et 2).

b. Si l'on utilise de fortes concentrations par exemple 4.10^{-4} M, l'intensité de la coloration s'affaiblit, mais beaucoup moins qu'avec le réactif de Salkowski (*fig.* 1 et 2).

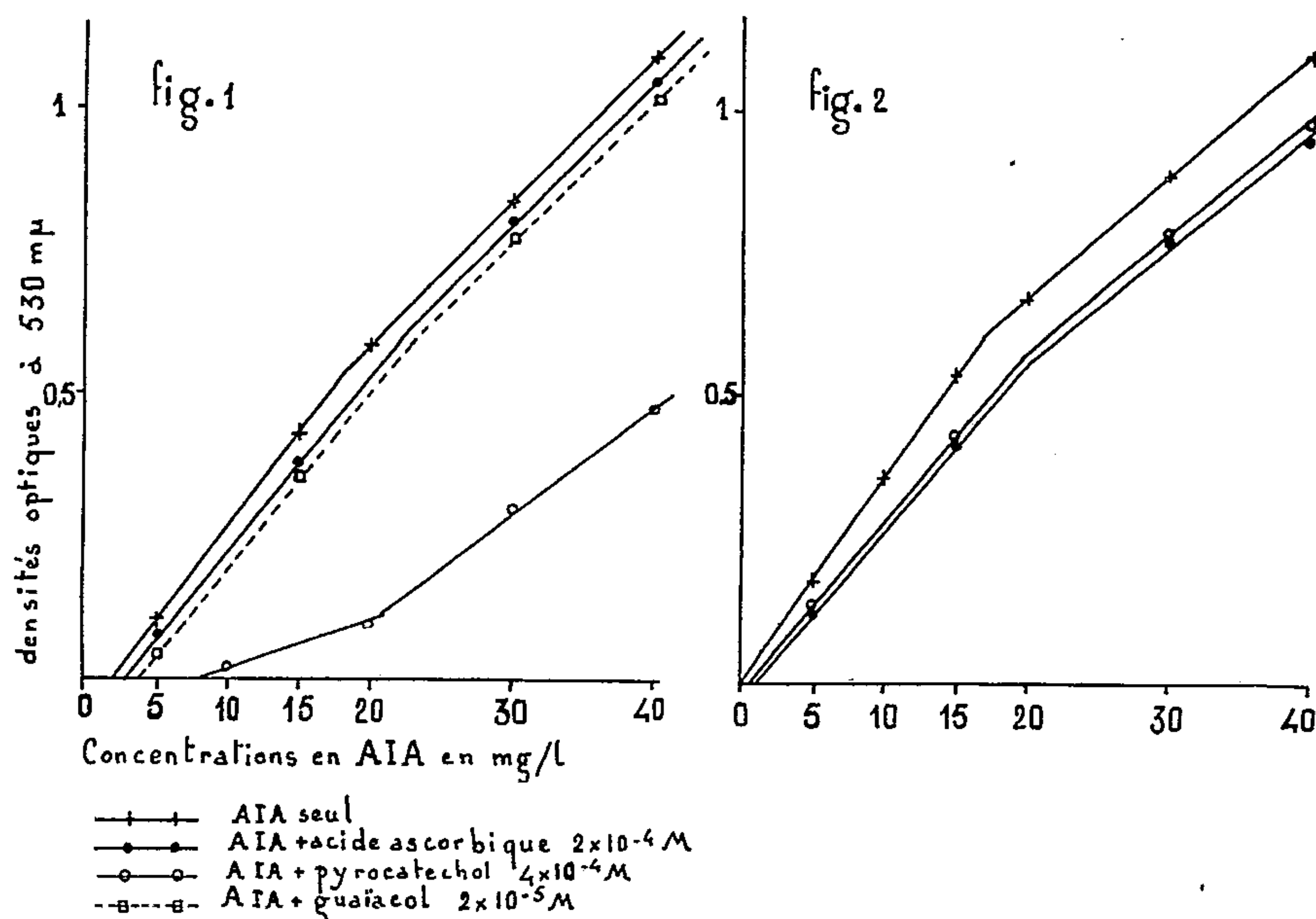


Fig. 1. — Courbes établies avec le réactif de Salkowski.
Fig. 2. — Courbes établies avec le nouveau réactif.

3° *Influence des corps réducteurs.* — P. Larsen [4] a signalé que l'acide ascorbique avait sur la coloration de l'AIA avec le réactif de Salkowski un effet analogue à celui des composés phénoliques. Le nouveau réactif y est un peu plus sensible, ce qui est un inconvénient (*fig.* 1 et 2).

2. Applications biologiques. — Il était intéressant d'utiliser comparativement les deux réactifs, en présence d'un extrait végétal auquel on ajoute une certaine quantité d'hétéroauxine. Nous avons mesuré de cette manière l'action sur l'AIA de divers extraits végétaux frais ou portés 30 mn à ébullition.

1° *Cas des Labiées.* — On prépare 10 ml d'un extrait aqueux à partir de 6 g de feuilles de *Ballota fœtida* Lam. et l'on ajoute à 2 ml de cet extrait, 4 ml d'une solution aqueuse d'AIA de concentration 10^{-4}, on complète à 10 ml avec de l'eau distillée et l'on ajoute 1 ml d'acide trichloracétique à 10 % afin d'éliminer l'action éventuelle de l'auxine-oxydase. (Dans ces conditions nous avons vérifié que l'acide trichloracétique n'a pas d'action sensible sur les réactifs.) On dose l'AIA restant après 30 mn.

Nous avons obtenu avec les deux réactifs les résultats suivants sensiblement équivalents :

Concentration primitive en AIA.	AIA disparu (mg/l). Nouveau réactif.	Salkowski.	
40 mg/l............	30	29,4	Extrait frais
	28,6	28,8	Extrait porté 30 mn à 100° C

2° *Cas des Solanées.* — On procède de la même manière que précédemment avec des extraits de feuilles de Tabac et de Pomme de terre. Les résultats donnés par les deux réactifs ne sont pas identiques : Le nouveau réactif accuse toujours une disparition apparente d'AIA plus élevée de 1 à 4,6 mg/l :

Concentration primitive en AIA.	AIA disparu (mg/l). Nouveau réactif.	Salkowski.	Extrait végétal.
40 mg/l............	6,6	3,2	*N. tabacum* var. White Burley
40 »	21,2	19,8	*N. tabacum* var. Samsun
30 »	9,5	5,9	*S. tuberosum* var. Bintje

Pour éliminer certaines substances possédant des propriétés réductrices telles que l'inhibiteur de l'AIA-oxydase ([5]), nous avons utilisé l'extraction par l'acétone ([6]).

Il existe toujours une différence mais très faible entre les résultats donnés par les deux réactifs. Si les extraits sont portés 30 mn à ébullition avant l'addition d'hétéroauxine, cette différence disparaît :

Concentration primitive en AIA.	AIA disparu (mg/l). Nouveau réactif.	Salkowski.	
40 mg/l............	29,2	29,6	Extrait végétal (30 mn à 100°C)

D'après ces exemples nous pensons que l'utilisation comparée de ces deux réactifs pour l'étude de la disparition de l'hétéroauxine en présence d'un extrait végétal (que cette disparition soit apparente ou réelle, enzymatique ou non enzymatique), peut amener à d'intéressantes conclusions. De plus, en présence d'extraits auxiniques purifiés, le nouveau réactif est souvent préférable au réactif de Salkowski, en raison de sa sensibilité.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) R. S. Platt et K. V. Thimann, *Science*, 123, n° 3186, 1956, p. 105-106.
(2) S. A. Gordon et R. P. Weber, *Plant Physiol.*, 26, 1951, p. 192-195.
(3) A. M. Mayer, *Nature*, 182, 1958, p. 1670-1671.
(4) P. Larsen, *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, 111, 1955, p. 565-625.
(5) J. Phipps, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1379.
(6) J. Phipps, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3269.

(*Laboratoire d'Agronomie et de Physiologie végétale de l'École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse, 145, avenue de Muret.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Haploïdie par exérèse du pronucleus femelle de l'œuf fécondé chez le Triton* Pleurodeles waltlii *Michah. et élevage en parabiose des larves obtenues.* Note (*) de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Robert Courrier.

Après exérèse du pronucleus femelle de l'œuf fécondé, des embryons haploïdes androgénétiques de Pleurodèle sont obtenus. Leur greffe en parabiose avec un porteur diploïde normal permet la survie des larves, leur métamorphose et leur développement ultérieur. Le syndrome de l'haploïdie est décrit.

S'il est relativement facile de produire expérimentalement des embryons haploïdes chez les Amphibiens, l'étude des conséquences de cette situation est restée limitée par la létalité précoce des germes. Dans la plupart des espèces étudiées, les individus haploïdes meurent en effet peu de temps après l'éclosion.

J'ai montré (Gallien, 1957) [1] que la mise en parabiose de germes tératologiques hypomorphes et d'embryons haploïdes de Pleurodèle avec un porteur diploïde normal, permettait la survie et l'élevage de ces individus pendant la vie larvaire. Des haploïdes obtenus après un choc thermique des œufs mis en parabiose dans ces conditions ont maintenant dépassé l'âge de deux ans (Beetschen, 1960) [2].

La technique a été utilisée pour élever des Pleurodèles haploïdes obtenus par une autre voie que le choc thermique. J'ai pratiqué l'exérèse du pronucleus femelle par piqure à l'aide d'une fine aiguille de verre, entre 15 et 30 mn après la ponte de l'œuf. On peut présumer — sous réserve de vérification ultérieure — que l'extrat-ovat formé entraîne la chromatine maternelle. Dans ces conditions, les haploïdes sont des androgénétiques de constitution AZ, le type génétique sexuel du Pleurodèle étant : ♀ AAZW : ♂ AAZZ (Gallien, 1954) [3].

La segmentation s'effectue, sensiblement normale, pour un grand nombre des œufs opérés, sauf qu'on assiste à l'extrusion de balles cellulaires au point de piqure. C'est là l'écueil de la technique qui en limite l'emploi extensif. En effet la gastrulation est souvent perturbée et marquée par des degrés divers d'exogastrulation. Seuls sont retenus les embryons dont les extrat-ovats ont été limités et le développement régulier.

Les germes ayant atteint les stades initiaux du bourgeon caudal sont mis en parabiose avec un porteur normal diploïde (*fig.* 1 B). L'élevage de tels couples est délicat. Après le premier mois, lorsque les animaux se nourrissent, on peut considérer la parabiose comme viable. Le degré de ploïdie des germes opérés est établi par l'examen des extrémités de la nageoire caudale. Les résultats ont été les suivants (Tableau I).

L'examen du tableau montre que des haploïdes viables en nombre limité sont ainsi obtenus. Quant aux autres opérés, restés diploïdes, l'obser-

vation ultérieure indique que pour certains — ceux qui sont des femelles — l'extrat — ovat n'a sûrement pas entraîné le pronucleus femelle. Pour les mâles, outre cette interprétation, on ne peut exclure la copulation de deux pronuclei mâles, la polyspermie étant la règle chez les tritons. Dans trois cas les animaux haploïdes ont dépassé l'âge de 14 mois. L'un d'eux s'est partiellement et progressivement résorbé.

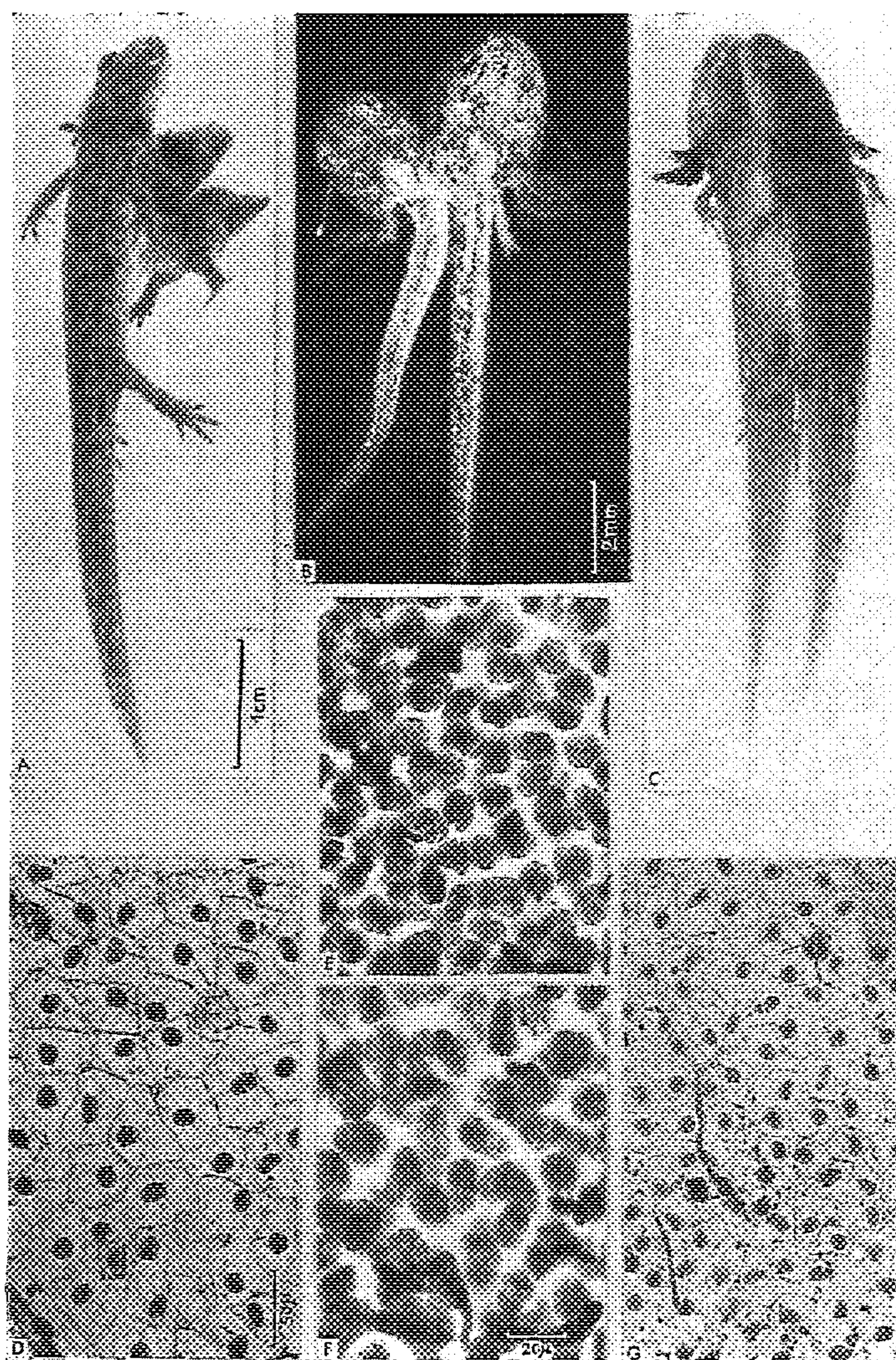


Fig. 1. — Syndrome de l'haploïdie chez le Pleurodèle.

A, parabiose d'un individu haploïde nain (*à droite*) à l'âge de 7 mois et d'un porteur diploïde; B, couple de parabiontes haploïde (*gauche*), diploïde (*droite*) à l'âge de 22 jours, montrant la différence dans la dimension et le nombre des chromatophores; C, couple témoin de deux diploïdes. Comparer avec A (même échelle); D, mue de la peau du parabionte diploïde figuré en A. Épithélium pavimenteux. Comparer la taille des cellules et des noyaux avec G (même échelle); E, noyaux de l'épithélium caudal d'une larve haploïde; F, au même grossissement, aspect correspondant pour un diploïde; G, mue de la peau de l'haploïde figuré en A.

L'examen des deux haploïdes métamorphosés actuellement vivants (*fig.* 1 A), et des individus fixés respectivement à 68, 114, 148 jours permet *sur des formes âgées*, et pour certaines métamorphosées, de préciser les aspects avancés du syndrome de l'haploïdie.

TABLEAU I.

Nombre d'embryons greffés en parabiose.	Survie au-delà d'un mois.	Nombre d'haploïdes.	Age atteint.	Observations.
46	18	3	14 mois	Vivants (1 juin 1960)
6	1	1	68 jours	Fixé
10	5	2	114 »	»
			148 »	»

Effets primaires : Plaque métaphasique à 12 chromosomes ($2n = 24$), taille réduite des noyaux quiescents, taille réduite et augmentation du nombre des chromatophores, taille des cellules et noyaux des mues épithéliales de la peau après la métamorphose (*fig.* 1 B, D, E, F, G).

Effets secondaires : Ralentissement de la croissance et nanisme final, raccourcissement de la queue; modifications des proportions relatives des parties du corps; torsions de l'axe du corps, souvent, aux stades jeunes, perforation par la chorde du lobe de la nageoire caudale; ralentissement très marqué de la régénération (queue) aux stades avancés de la vie larvaire (*fig.* 1 A, C).

La parabiose sauve cependant les haploïdes d'une létalité précoce au moins par deux voies. D'une part, l'œdème et les ascites très générales chez les haploïdes isolés ne se produisent pas. D'autre part, si les haploïdes isolés ne se nourrissent pratiquement pas et meurent, les individus en parabiose, grâce à la circulation commune, reçoivent les éléments nécessaires à leur développement.

La mise en parabiose d'individus létaux se présente véritablement comme la culture d'un organisme entier, par le biais d'une greffe sur un individu sain. Elle permet d'étudier certains aspects de l'organisation, de la physiologie et de la sexualité des Amphibiens haploïdes. Elle offre pour les cultures cellulaires une source de tissus différenciés haploïdes.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) L. GALLIEN, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1085.

(2) J. Cl. BEETSCHEN, *Bull. Biol. France et Belgique*, 94, 1960, p. 12.

(3) L. GALLIEN, *Bull. Biol. France et Belgique*, 88, 1954, p. 1.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIOLOGIE CARDIAQUE. — *Interconversion des éléments du complexe électrocardiographique* Q, R, S *du cœur de Grenouille.* Note (*) de M. **Boris Rybak**, transmise par M. Léon Binet.

Les techniques quantitativement contrôlées de maintien en survie prolongée sans perfusion du cœur isolé étalé ouvert ou intact de Poïkilothermes [1], [2] ont été mises à profit notamment pour procéder à l'exploration *intégrale* des cardio-potentiels. Pour conduire cette analyse électrique exhaustive j'ai été amené à élaborer de nouveaux moyens d'étude électrocardiographiques, à savoir :

a. en dérivation bipolaire externe : 1° l'analyse circulaire; 2° l'analyse angulaire; 3° l'analyse selon les coniques ventriculaires;

b. en dérivation de contact : 1° l'analyse segmentaire; 2° l'analyse transpariétale.

De plus, ces moyens d'analyse du champ électrique cardiaque sont complétés par l'exploration unipolaire simultanée par électrodes de

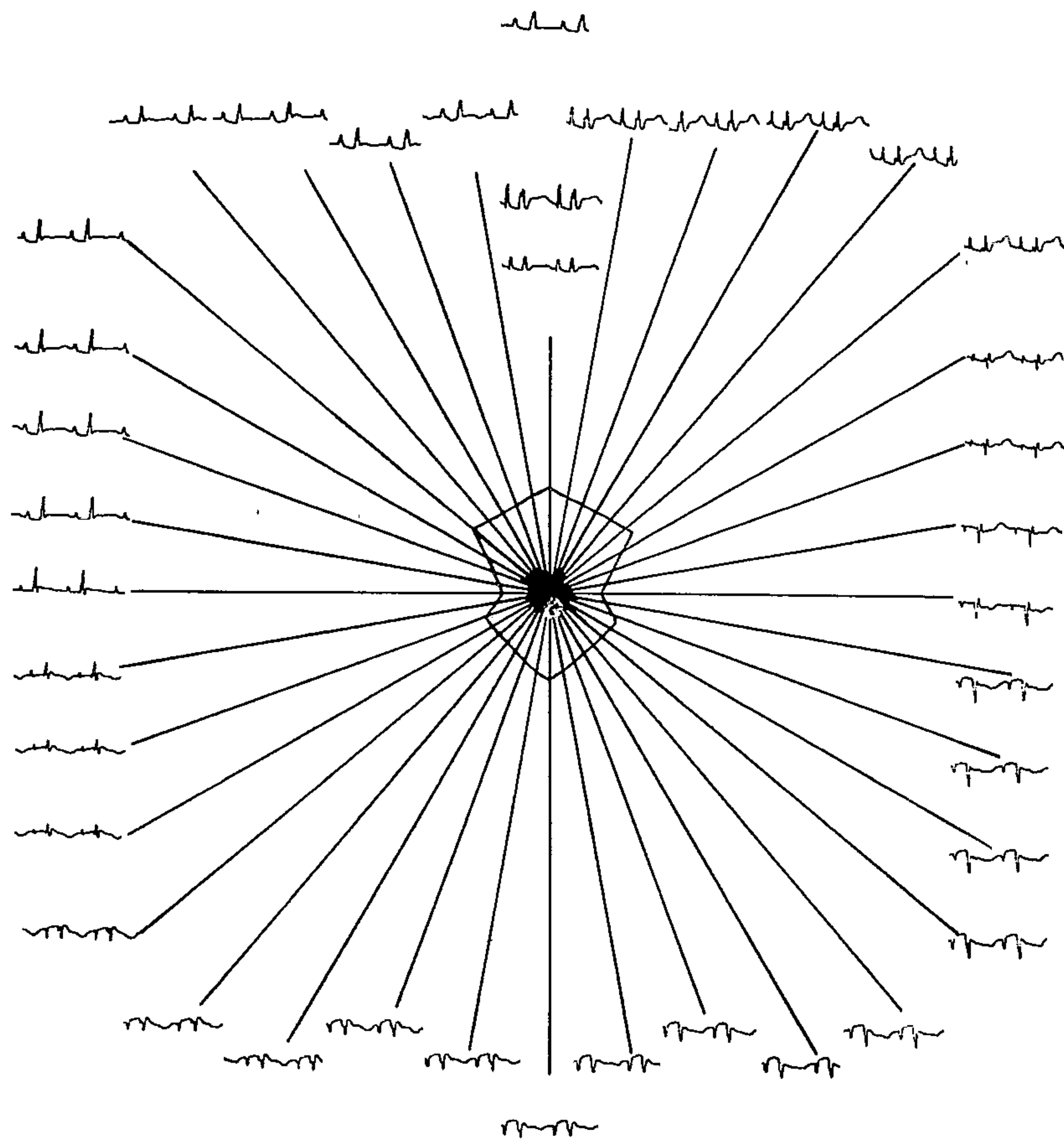


Fig. 1.

contact, mais ces techniques assurent également une possibilité d'exploration intra-cellulaire. Je ne ferai état ici que du principe de l'analyse circulaire déjà signalé [1] et du résultat le plus remarquable auquel celle-ci a conduit jusqu'à présent.

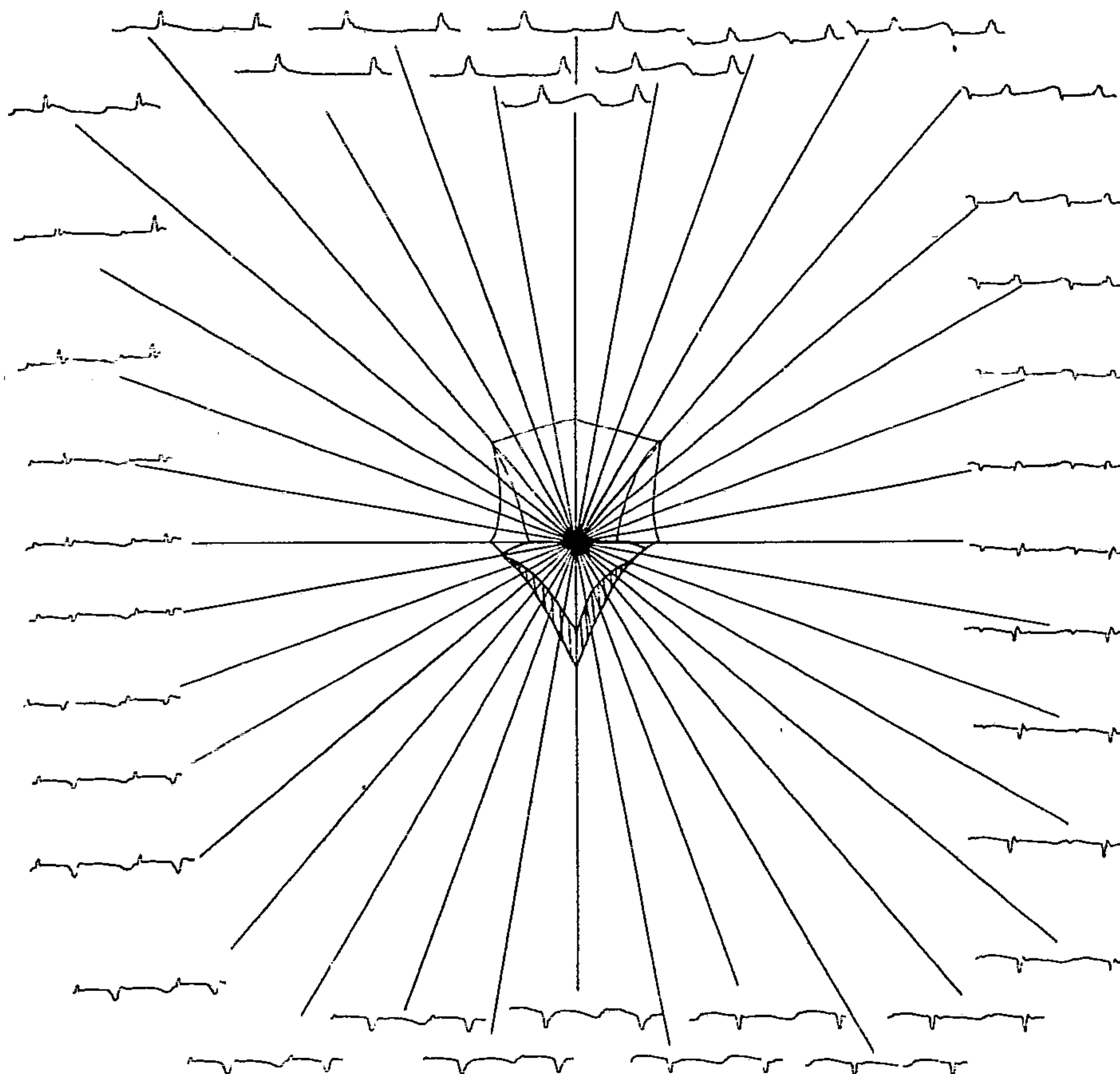


Fig. 2.

Le cœur de Grenouille est assujetti sur l'extensomètre [2] sous des charges physiologiques (entre 6×150 mg et 6×1 g); il repose sur un bloc de paraffine et il est immergé dans quelques millilitres de solution de Ringer ($\theta \neq 20°$ C). Les deux électrodes-pinceaux sont disposées selon un diamètre et elles sont déplacées solidairement le long d'un cercle de sorte que, la rotation des électrodes se faisant, par exemple dans le sens trigonométrique, tous les $\widehat{10°}$ le faciès électrique de la préparation est enregistré; 36 faciès peuvent ainsi être recueillis qui, par leur multiplicité, assurent la reconnaissance précise et graduelle des modifications des motifs électriques. La figure 1 synthétise le type de tracés qu'on obtient dans ces conditions avec le cœur entièrement ouvert selon la face ventrale (les coordonnées sont : 4 mm pour 1 mV, 7 mm pour 1 s).

On constate que pour un certain axe (ici $\widehat{130^o}$), il se produit comme une inversion de la déflexion P et de la déflexion R, inversion qui se fait habituellement pour un angle de $\widehat{100}$-$\widehat{130^o}$ compté à partir de l'axe anatomique (sagittal) du cœur ouvert. Quant à l'événement T, il s'inverse aussi mais, par suite de son caractère moins marqué, il est plus difficile de déterminer le moment de cette inversion; il semble que lorsque R diminue, T s'inverse et que lorsque R réapparaît, T se redresse. Ces inversions s'observent également avec le cœur intact ainsi qu'avec les oreillettes isolées de Grenouille placées dans les mêmes conditions de contraction automatique. Ce phénomène est donc indépendant de la modification géométrique consécutive à l'ouverture et à l'étalement du cœur comme il est indépendant de l'intégrité même du cœur.

Or si l'on examine attentivement l'évolution des faciès électriques, on constate que ceux qui sont opposés diamétralement apparaissent identiques dans un miroir disposé parallèlement à la ligne isopotentielle. Si, de plus, on suit le devenir de chaque déflexion dans le sens antihoraire — par exemple le complexe R — on note que les tracés diamétralement opposés ne figurent pas une onde R mais S puis Q, de sorte qu'il s'agit en fait d'une *pseudo-inversion* indiquant que les éléments Q, R, S du complexe R sont, selon les axes de dérivation, interconvertibles. Il y a successivement diminution, annulation puis réapparition de R, de S, de Q. Le passage se fait de la zone où le complexe est fusionné, c'est-à-dire, en gros, selon les axes auriculo-ventriculaires les plus médians. La mesure des espaces PQ-PR-PS confirme d'ailleurs qu'il se produit un décalage dans le temps des éléments Q, R et S comme permet de le vérifier la figure 2 qui retrace l'évolution des faciès électriques enregistrés à plus grande vitesse afin d'accroître la sensibilité de la détection des temps (coordonnées : 8 mm = 1 mV, 14 mm = 1 s).

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) B. Rybak, *A medicina contemporânea*, 76, n° 7, 1958, p. 295.

(2) B. Rybak, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3391.

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

BIOLOGIE. — *Différences individuelles dans le comportement électrophorétique des protéines et des lipoprotéines sériques chez l'Anguille.* Note (*) de Mme **Andrée Drilhon** et M. **Jean Fine**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'électrophorèse du sérum pratiquée dans les gels de gélose ou d'amidon permet de constater chez l'Anguille d'avalaison, une résolution de certaines zones protéiques en une ou plusieurs fractions suivant l'individu considéré. La position électrophorétique de ces fractions présente des variations individuelles. La question se pose de savoir si ces variations sont sous la dépendance d'un facteur génétique comme c'est le cas dans l'espèce humaine ou si elles reflètent certains stades de la physiologie de cet animal.

L'étude comparative de 20 échantillons de sérum d'anguilles d'avalaison, soit par électrophorèse ou gélose (1), soit par électrophorèse en gel d'amidon (2) suivant une modalité technique personnelle (3) nous a permis d'observer des variations individuelles dans l'aspect du protéinogramme ou du lipidogramme de cet animal.

L'électrophorèse en gélose, pratiquée dans des conditions rigoureusement semblables (tous les sérums étant examinés à plusieurs reprises et sur une même plaque de gélose) permet de constater une grande variabilité de la zone de $\beta_1 \beta_2$ du protéinogramme. Cette zone présente suivant l'individu considéré *une, deux ou trois fractions distinctes* dont l'importance et la mobilité varient également suivant les individus.

L'électrophorèse en gel d'amidon (2) présente un pouvoir de résolution plus élevé que l'électrophorèse de zone classique. Dans ce support en effet, la dimension ou la forme moléculaire des protéines joue un rôle et opère un véritable sous-fractionnement à l'intérieur de chaque groupe homogène à l'électrophorèse. Le haut pouvoir de résolution de ce support a permis de décrire chez l'Homme de véritables groupes sériques [système des haptoglobines (2), des transferrines (5) basés sur des différences individuelles génétiquement transmises de ces protéines (4)].

Chez l'Anguille d'avalaison, l'emploi de cette technique nous permet d'obtenir de 10 à 12 fractions protéiques dans le sérum de cet animal.

Après coloration des protéines on peut remarquer :

a. que certaines fractions sont communes à tous les échantillons éprouvés : ce sont les fractions les plus mobiles en gel d'amidon.

Par analogie à la nomenclature employée pour le sérum humain, ces fractions peuvent être rapportées à :

— deux fractions préalbuminiques;

— une zone albuminique;

— deux fractions importantes en arrière des albumines;

b. qu'une zone présente des variations à la fois dans le nombre et dans la position de ses composants. Cette zone s'étend jusqu'au point d'insertion de l'échantillon et comprend cinq à six fractions;

c. que la zone dans laquelle migrent les γ-globulines chez l'Homme (côté cathodique du dépôt) ne présente pas de fractions protéiques visibles.

Après coloration des lipoprotéines par le noir Soudan. — Deux types distincts de lipidogrammes sont notés.

a. Le nombre de cenapses lipido-protidiques paraît beaucoup plus important dans le sérum de l'Anguille que dans le sérum humain (un assez grand nombre de fractions sont soudanophiles).

b. Chez certains individus les lipoprotéines se localisent sur trois fractions principales alors que chez d'autres, elles paraissent liées à au moins six fractions.

Dans l'espèce humaine, jusqu'à présent, seule l'électrophorèse en gel d'amidon a pu mettre en évidence des différences individuelles dans les protéines plasmatiques.

Chez l'Anguille d'avalaison, les différences observées paraissent encore plus considérables puisque la simple électrophorèse en gélose traduit les différences à la fois du nombre et de la mobilité de certains composants du sérum.

S'il reste actuellement impossible de vérifier si ces différences sont sous la dépendance de gènes, des recherches ultérieures doivent tenter de montrer l'existence ou l'absence de rapports entre ces variations individuelles et la physiologie de cet animal.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS, *Biochem. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193; 17, 1955, p. 67.
(2) O. SMITHIES, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629.
(3) J. M. FINE et J. LŒB, *Revue d'Hématologie*, 13, 1958, p. 449.
(4) O. SMITHIES et N. FORD WALKER, *Nature*, 176, 1955, p. 1625.
(5) O. SMITHIES, *Nature*, 180, 1957, p. 1482.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Physiologie de l'inversion sexuelle chez la Crevette à hermaphrodisme protérandrique fonctionnel,* Lysmata seticaudata. Note de Mme **Hélène Charniaux-Cotton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des greffes de glandes androgènes dans des ♀ et des ♂ ont démontré que la disparition de ces glandes n'est pas déterminée par un facteur humoral. Cette disparition précédée d'une diminution de volume s'explique par une dégénérescence (due à l'holocrinie) plus importante que la régénération. Les diverses modalités de l'inversion sexuelle sont brièvement expliquées.

Le passage de la phase ♂ à la phase ♀, chez *Lysmata seticaudata,* s'explique par la disparition des glandes androgènes (G. A.) (1). Il était intéressant de rechercher le déterminisme de cette disparition.

Déterminisme de la disparition des G. A. — Il n'existe pas de facteur inhibiteur chez la ♀. En effet, dans une précédente Note (2), nous avons relaté des expériences de greffe d'une G. A. dans des ♀. Les greffons ont survécu et masculinisé l'hôte en 1 ou 2 mois. Depuis cette publication, 13 autres ♀ opérées ont été sacrifiées, 5 mois après l'implantation. Deux d'entre elles sont masculinisées et le greffon est en pleine activité; l'une a acquis tous les caractères externes ♂, notamment les quatre paires d'épines sternales. Chez les 11 autres, le greffon est dans un état de dégénérescence plus ou moins avancé et les caractères externes sont femelles.

On pouvait supposer la présence d'un facteur inhibiteur limitée au moment de l'inversion sexuelle. Pour éprouver cette hypothèse, j'ai réalisé à la Station Zoologique de Naples, en juin 1959, la greffe d'une G. A. dans des ♂. 13 individus ont survécu jusqu'en octobre et ont été alors sacrifiés; 9 sont restés ♂ et 4 ont subi l'inversion sexuelle. L'étude des coupes histologiques donne les résultats suivants :

— chez 4 ♂ (30, 33, 34, 35 mm), les G. A. et le greffon ne sont pas en dégénérescence : très peu de noyaux pycnotiques et pas de lacunes sanguines (*voir* ci-dessous);

— chez 1 ♂ (36 mm), le greffon a tous ses noyaux pycnotiques alors que les G. A. sont normales;

— chez 4 ♂ (34, 37, 38, 39 mm), les G. A. sont en dégénérescence mais les greffons sont en bon état;

— chez quatre individus (35, 37, 38, 40 mm), G. A. et greffons sont dégénérés; ce sont ceux qui ont perdu les caractères externes ♂.

Toutes les possibilités d'évolution séparées des G. A. propres de l'hôte et du greffon se sont donc réalisées. Particulièrement démonstratifs sont les cinq cas de la dégénérescence des G. A. non accompagnée de celle du greffon, qui a maintenu seul les caractères sexuels ♂.

Ainsi, pas plus que chez la ♀, *il n'existe, a aucun moment de la phase* ♂,

un facteur déterminant la dégénérescende des G. A., car si un tel facteur existait il devrait agir à la fois sur les G. A. et le greffon.

Comme nous l'avions déjà suggéré ([1]), ([2]), cette dégénérescence est un processus inhérent à la physiologie de ces organes. Il faut souligner que la quantité d'hormone androgène, chez *Lysmata*, est toujours inférieure aux besoins; en effet, il subsiste, dans la gonade, une zone ovarienne. La spermatogenèse peut cependant s'étendre à cette zone ([3]) durant une période de la phase ♂ qui correspond donc à une sécrétion suffisante d'hormone; mais la sécrétion ne peut être maintenue à ce niveau puisque la spermatogenèse recule ensuite. La G. A. est du type holocrine ([4]); si la demande en hormone entraîne une fonte supérieure à la régénération, elle diminuera de volume. C'est bien ce qu'on observe. A son développement maximal, sa forme rappelle celle de la G. A. d'*Orchestia gammarella :* une pyramide aplatie de 450 × 450 × 100 μ, formée de cordons cellulaires étroitement repliés sur eux-mêmes et formant un organe massif; quelques régions présentent des noyaux en pycnose. Puis la glande se réduit à une portion de la pyramide de plus en plus petite et se creuse de lacunes remplies de sang. Quand son volume atteint, très approximativement, 100 × 100 × 100 μ, elle est affectée en bloc par la dégénérescence : tous les noyaux deviennent pycnotiques, le cytoplasme disparaît.

Ces modalités de la disparition des G. A. expliquent que l'inversion sexuelle survienne chez des ♂ de tailles diverses comprises d'après Dohrn ([5]) entre 31 et 51 mm. Ainsi, à Naples, en juin, parmi des ♂ de 35 mm, certains font leur inversion tandis que d'autres présentent des spermatozoïdes dans la région ovarienne.

Précisions concernant l'inversion sexuelle et les caractères sexuels. — Comme l'a souligné Nouvel ([6]), la disparition des caractères externes ♂ se fait lors d'une seule mue. Cependant, il faut préciser que les épines sternales apparaissent souvent moins aiguës à la mue précédant celle de l'inversion sexuelle. Leur présence est donc le caractère ♂ dont le seuil de sensibilité à l'hormone est le plus élevé. Ceci est confirmé par le fait que chez les ♀ de *Lysmata* masculinisées par greffe d'une G. A., elles ne se forment pas toujours.

La disparition de l'*appendix masculina* est intéressante à observer. Avant la préiode D du dernier intermue de la phase ♂, l'épithélium de cet organe semble normal. Mais quand il s'est décollé de l'étui tégumentaire, ses noyaux deviennent pycnotiques. Bientôt la lumière de l'organe est envahie d'hémocytes qui phagocytent les cellules épithéliales en dégénérescence. Ainsi, l'*appendix masculina* a besoin d'hormone androgène, au début de la période D pour se maintenir. Nous savons qu'il n'en est pas ainsi de tous les caractères sexuels : chez *Orchestia gammarella* ([6]) la pince mâle garde sa forme après l'ablation des G. A., les oostégites subsistent après l'ovariectomie.

Notons que la régénération des pléopodes II chez le ♂ de *Lysmata* se

fait selon les modalités observées chez *O. gammarella*, c'est-à-dire qu'un organe présentant un dimorphisme sexuel regénère d'abord dans sa forme indifférenciée. En effet, après amputation, le pléopode II régénère sans *appendix masculina*. Celui-ci n'apparaîtra qu'à la mue suivante.

Nouvel a écrit que la disparition des caractères ♂ correspond à la maturité des œufs dans l'ovaire et à l'acquisition des soies ovigères. Les observations faites à Naples m'ont montré qu'il n'en est pas toujours exactement ainsi. La vitellogenèse du grand accroissement qui fait passer les ovocytes de 80 à 500 μ de diamètre, s'effectue en un intermue. La durée de l'intermue, aussi bien chez les grands ♂ que chez les ♀, en vitellogenèse ou non, est de 12 jours. Or les greffes de G. A. dans des ♀, chez *O. gammarella* [7] et chez *Lysmata* [2] ont montré que l'hormone androgène inhibe la vitellogenèse et que le seuil de sensibilité des follicules est inférieur à celui des organes externes ♂. Ces faits expliquent toutes les modalités que j'ai pu observer lors de l'inversion sexuelle.

Si l'hormone androgène atteint un taux suffisamment bas pour permettre le démarrage de la vitellogenèse au cours de la période D de l'intermue, alors que les caractères externes ♂ ont pu se maintenir, on aura, à la mue, un ♂ avec un début de vitellogenèse (naturellement la mue suivante sera celle de l'inversion).

Si la vitellogenèse peut démarrer un peu avant la période D, *a fortiori*, les caractères ♂ ne seront pas maintenus; à la mue d'inversion les œufs ne seront pas encore mûrs et il n'y aura pas de ponte.

Enfin, si la vitellogenèse démarre tout au début d'un intermue, l'inversion sexuelle sera accompagnée de la ponte. Ainsi s'explique le fait déjà souligné par Nouvel : une *Lysmata* ovigère ne possède jamais d'*appendix masculina*.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2814.
(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1580.
(3) Ce fait n'avait jamais été signalé. Une prochaine publication sera consacrée à la physiologie de la gonade de *Lysmata*.
(4) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 82, 1957, p. 193.
(5) *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 22, 1950, p. 257-272.
(6) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 266.
(7) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 19, 1957, p. 413-560.

(Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Effets d'un analogue de l'uracile sur les propriétés d'une protéine enzymatique synthétisée en sa précence.* Note (*) de MM. **Alain Bussard**, **Shiro Naono**, **François Gros** et **Jacques Monod**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

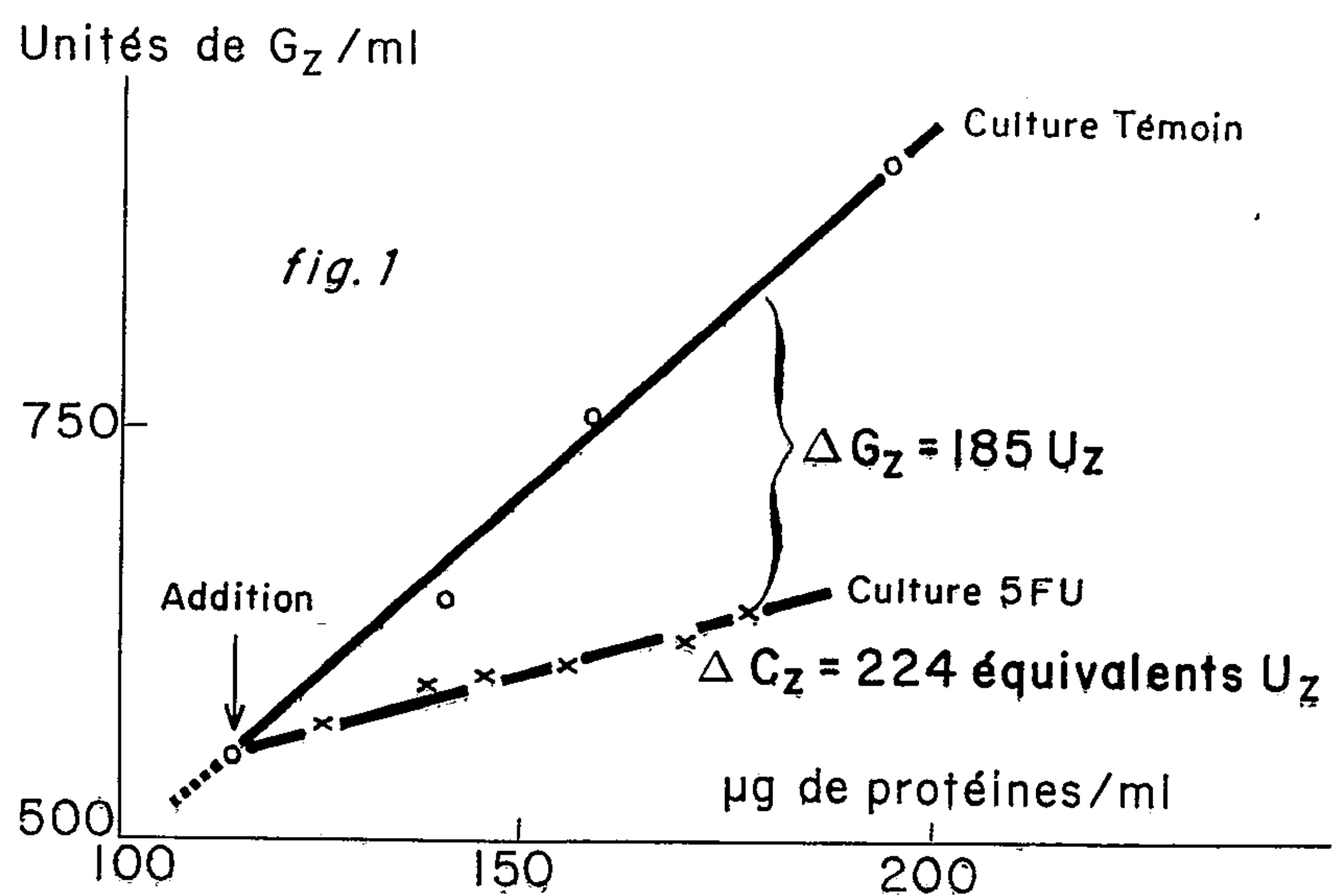
L'addition d'un analogue de base nucléique de 5-fluoro-uracile à une culture d'*E. coli* productrice d'une enzyme, la β-galactosidase, inhibe la synthèse de cette enzyme mais non la synthèse d'une protéine voisine par ses caractères antigéniques.

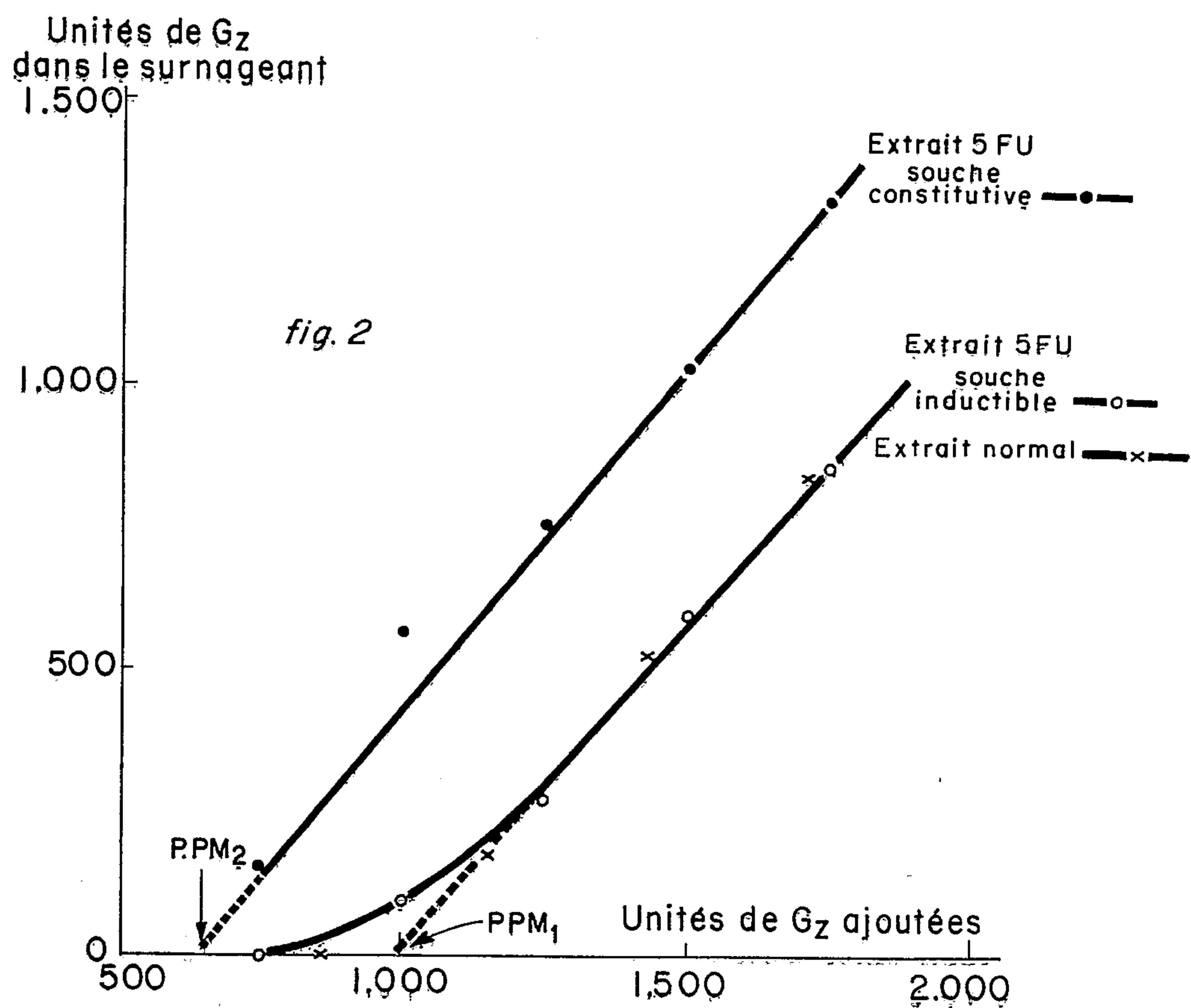
Naono et Gros [1] ont montré récemment que les protéines formées par *Escherichia coli* en présence d'un analogue stérique de l'uracile, le 5-fluoro-uracile (5-FU), sont modifiées électivement dans leur composition en aminoacides. Ces auteurs ont également constaté que certaines enzymes (phosphatase alcaline, sérine désaminase, glucose-6-phosphate déshydrogénase) continuent d'être synthétisées en présence de l'analogue, tandis que pour d'autres systèmes, l'activité enzymatique cesse de s'accroître presque aussitôt après l'addition. Enfin, la phosphatase alcaline synthétisée en présence de 5-FU présente une susceptibilité thermique notablement supérieure à celle de l'enzyme normale, encore que ces deux protéines possèdent la même activité enzymatique spécifique. Ces résultats suggéraient que, dans le cas de la β-galactosidase, l'analogue pourrait ne pas supprimer complètement la synthèse de la protéine, mais conduire à une altération de structure manifestée par une perte totale ou partielle d'activité. Une telle protéine, encore qu'enzymatiquement inerte, pourrait avoir conservé les caractères antigéniques de la β-galactosidase. Cette hypothèse était rendue vraisemblable par le résultat d'essais préliminaires qui avaient fait apparaître que les principaux antigènes d'*E. coli* réagissant avec divers sérums préparés par injections d'extraits totaux d'*E. coli* continuent d'être synthétisés en présence de 5-FU.

Nous avons donc cherché à déterminer s'il se formait, chez les bactéries traitées, une protéine donnant une réaction croisée spécifique avec la β-galactosidase.

Le sérum utilisé avait été préparé par injection de β-galactosidase purifiée à des lapins. Il avait été épuisé par des extraits d'*E. coli* ne contenant pas de β-galactosidase (bactéries non induites). L'analyse immunochimique a été conduite suivant une technique précédemment décrite [2]. La souche utilisée (*E. coli* ML 308) était un mutant chez lequel la synthèse de cette enzyme est constitutive. Le graphique de la figure 1 montre l'effet de l'addition de 5-FU sur la synthèse de β-galactosidase « active » par des bactéries en croissance. On voit qu'aussitôt après l'addition d'inducteur, le taux différentiel de synthèse (accroissement d'enzyme/accroissement des protéines totales) est diminué d'environ 80 %.

Le titrage de l'enzyme par l'immunsérum spécifique (*fig.* 2) montre cependant que les bactéries traitées ont, en présence de 5-FU, synthétisé une quantité d'antigène spécifique très supérieure à la quantité d'enzyme





qu'elles continuent de synthétiser pendant le même temps. Ce résultat peut être interprété de deux façons : 1° en présence de 5-FU, il se forme simultanément de l'enzyme normale et de la protéine inactive, mais antigéniquement semblable à l'enzyme; 2° l'enzyme formée en présence de 5-FU conserve ses propriétés antigéniques normales, mais son activité spécifique est réduite de 80 %. L'une et l'autre interprétation impliquent en tous cas que le 5-FU a pour effet de modifier la structure de la majorité sinon de toutes les molécules de β-galactosidase synthétisées en sa présence. Il est important de souligner que, d'après le titrage immunologique, le nombre total d'unités antigéniques synthétisées en présence de 5-FU est sensiblement égal, sinon supérieur, à la quantité d'enzyme synthétisée par la culture témoin. S'il en modifie la structure, le 5-FU n'inhibe donc pas la synthèse de cette protéine par ces bactéries chez lesquelles, rappelons-le, le système est constitutif. Lorsqu'on utilise des bactéries de type sauvage chez lesquelles la synthèse de la galactosidase est inductible, on constate au contraire qu'il ne se synthétise pas de quantités décelables de protéine inactive en présence de 5-FU. On pourrait être tenté d'interpréter cette observation en supposant que le mécanisme de l'induction est lié de quelque manière à l'intégrité des propriétés enzymatiques de la protéine. Cette hypothèse cependant est formellement contredite par d'autres résultats récemment décrits ([2]) montrant que la β-galactosidase génétiquement modifiée et inactive conserve ses propriétés d'inductibilité. Il faut donc supposer que l'effet différentiel du 5-FU dans la souche constitutive et dans la souche inductible tient à une action directe de l'analogue sur le métabolisme de l'induction et non à ses effets sur la structure des protéines.

Quoi qu'il en soit, l'intérêt principal, croyons-nous, des observations que nous venons de résumer est de montrer qu'en présence d'un analogue de base pyrimidique, la synthèse des protéines peut être modifiée de façon localisée et spécifique, conduisant par exemple à la formation de molécules ayant conservé leurs structures antigéniques, mais perdu leurs propriétés enzymatiques. On sait que des effets tout à fait comparables sont obtenus à la suite de la mutation de certains gènes. Le rapprochement de ces observations suggère que l'analogue pourrait exercer son action au niveau des systèmes responsables du transfert d'information structurale entre gène et protéine ([3]).

(*) Séance du 16 mai 1960.

([1]) S. Naono et F. Gros, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3889.

([2]) D. Perrin, A. Bussard et J. Monod, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 778.

([3]) Ce travail a entre autres bénéficié du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund » et de la « National Science Foundation » des États-Unis.

(*Service de Biochimie Cellulaire, Institut Pasteur, Paris.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BIOLOGIQUE. — *Essais de cytochimie ultrastructurale. Digestion par la pepsine et la trypsine.* Note de Mlle **Élizabeth Leduc**, Mme **Wanda Byczkowska-Smyk** [1] et M. **Wilhelm Bernhard**, transmise par M. Robert Courrier.

Utilisant une matière d'inclusion hydrosoluble, les auteurs ont soumis des coupes ultrafines de pancréas et de foie de rat à l'action de deux protéinases. Ils ont observé, au microscope électronique, que chaque enzyme produit une image de digestion très spécifique. La vitesse de la réaction varie selon le mode de fixation.

Nous avons déjà montré [2], [3] que les structures qui contiennent des acides nucléiques sont attaquées par des solutions hydrolysantes, après fixation au formol et inclusion dans le plastique hydrosoluble introduit par Stäubli [3]. Le but de ce travail est de montrer que les protéines peuvent être également digérées, et que la pepsine et la trypsine attaquent des organites cellulaires différents.

1. *Matériel et méthode.* — 1° Des fragments de pancréas et de foie de rat sont inclus dans le polyépoxyde hydrosoluble Ciba [4] après fixation au formol à 10 %, pH 7,2, pendant 15 mn à 3° C, 15 mn à 20° C et 50 mn à 20° C. D'autres morceaux sont également fixés au tétroxyde d'osmium à 2 %, pH 7,2, pendant 30 mn à 20° C et inclus dans le polyépoxyde ou dans le méthacrylate. La polymérisation du polyépoxyde est effectuée à 37° C. Les coupes sont incubées dans les solutions enzymatiques et les solutions témoin selon une technique indiquée ailleurs [2].

2° La *pepsine* est employée à la concentration de 0,5 % dans une solution décinormale d'acide chlorhydrique. Cette dernière solution sert de témoin. La *trypsine* est employée à la concentration de 0,3 % dans de l'eau ajustée à pH 8 avec de la soude 0,01 M. Cette même solution sodique sert de témoin.

3° Toutes les incubations sont faites à 37° C pour des temps variant de 5 mn et 23 h.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1-8. — Coupes ultrafines de foie et de pancréas, fixés au formol 15 mn à 3° C. Coloration après digestion à l'acétate d'uranyle. (*m*) mitochondries, (*er*) ergastoplasme, (*Z*) grains de zymogène, (*N*) noyau, (*nu*) nucléole, (*si*) substance interchromatique. (Tous les grossissements à 24 000.)

Fig. 1. — Foie de contrôle, 30 mn dans solution témoin 0,1 N HCl. Aucun changement.

Fig. 2. — Foie traité 5 mn à la pepsine. Mitochondries sélectivement attaquées.

Fig. 3. — Même foie traité 10 mn à la pepsine. Substance mitochondriale presque totalement digérée. (······→) artéfacts, probablement liés à la présence du glycogène.

Fig. 4. — Pancréas traité 10 mn à la pepsine. Mitochondries et grains de zymogène presque totalement digérés.

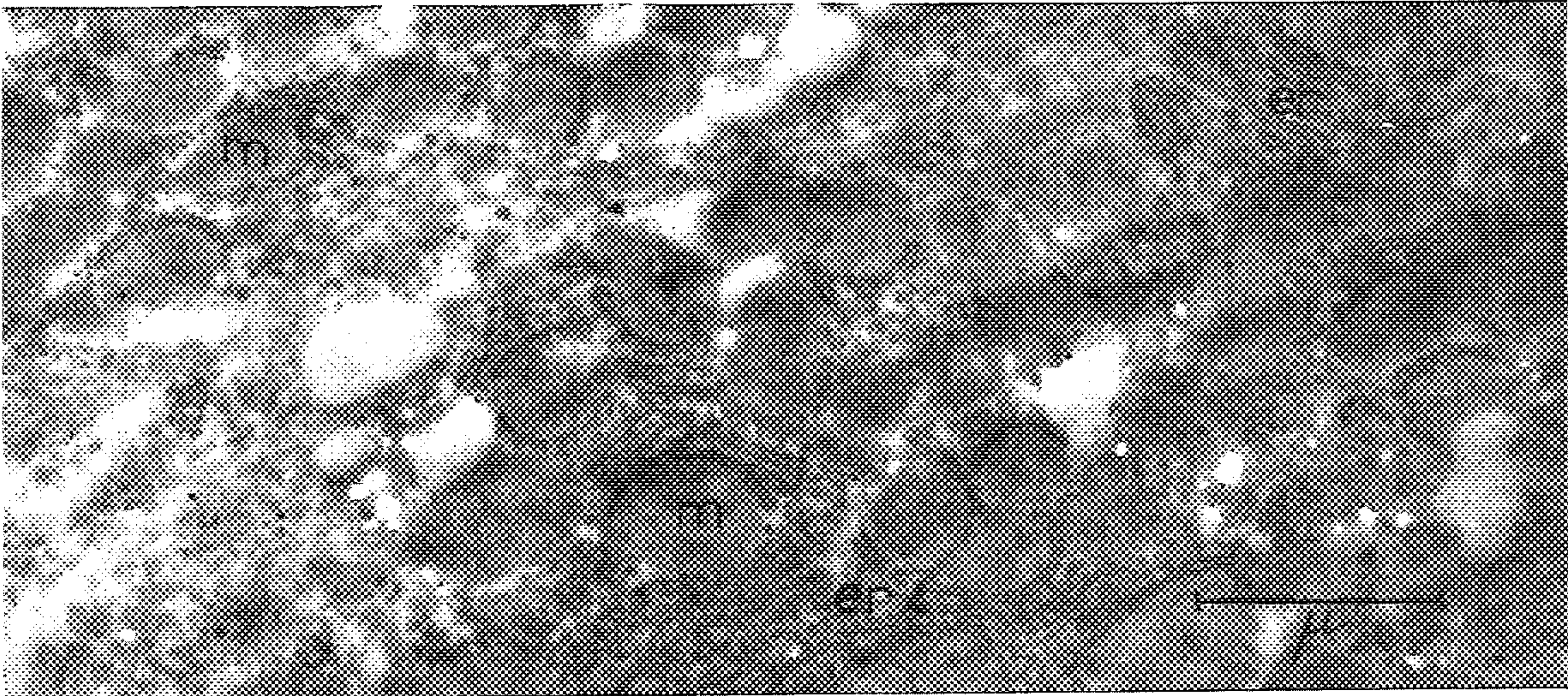


Fig. 1.

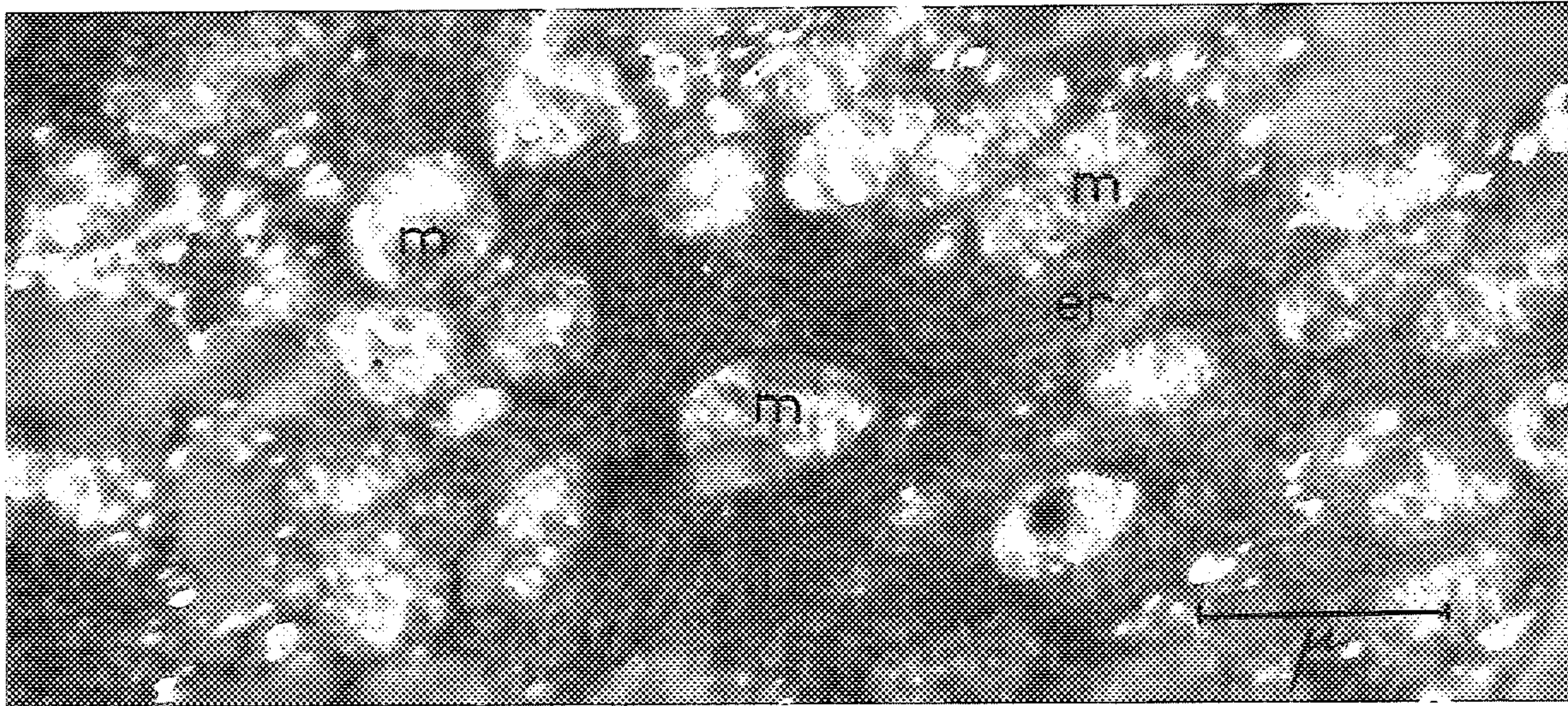


Fig. 2.

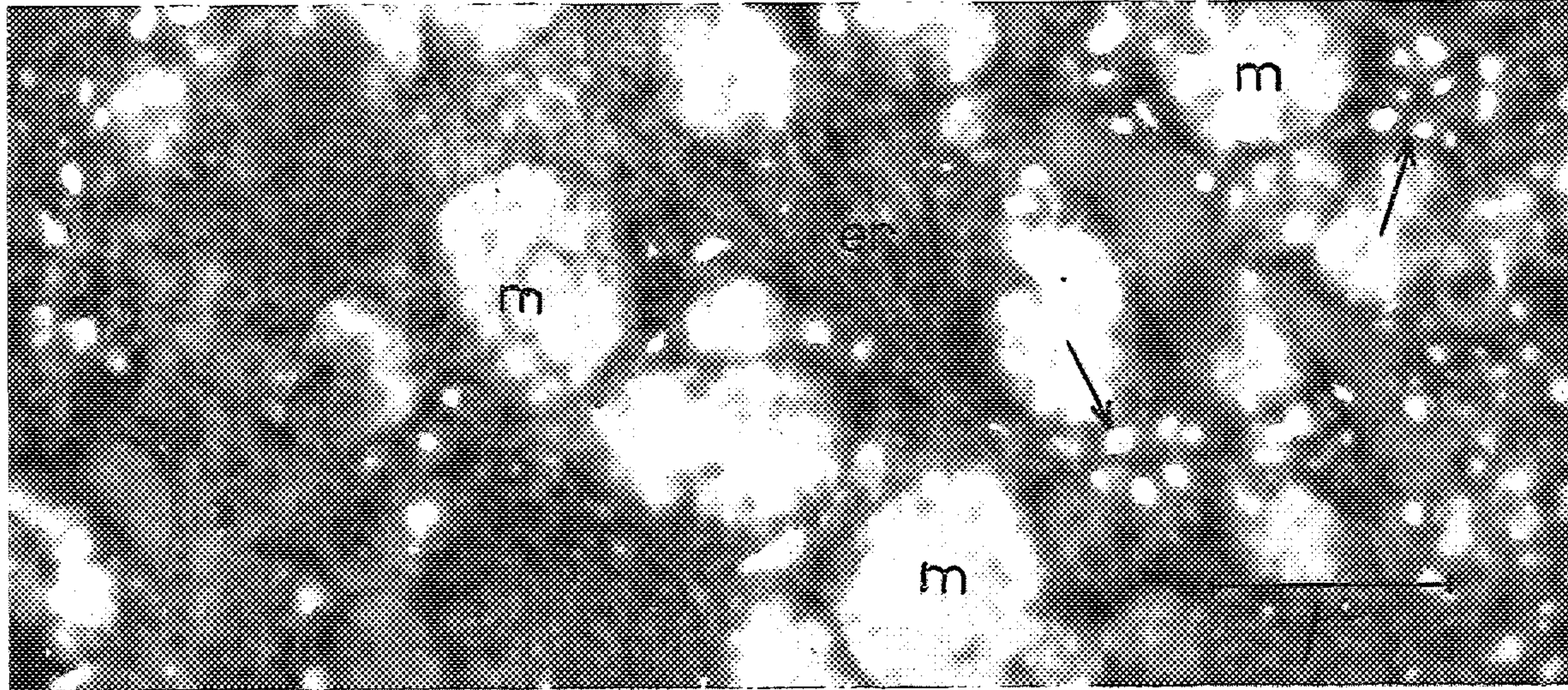


Fig. 3.

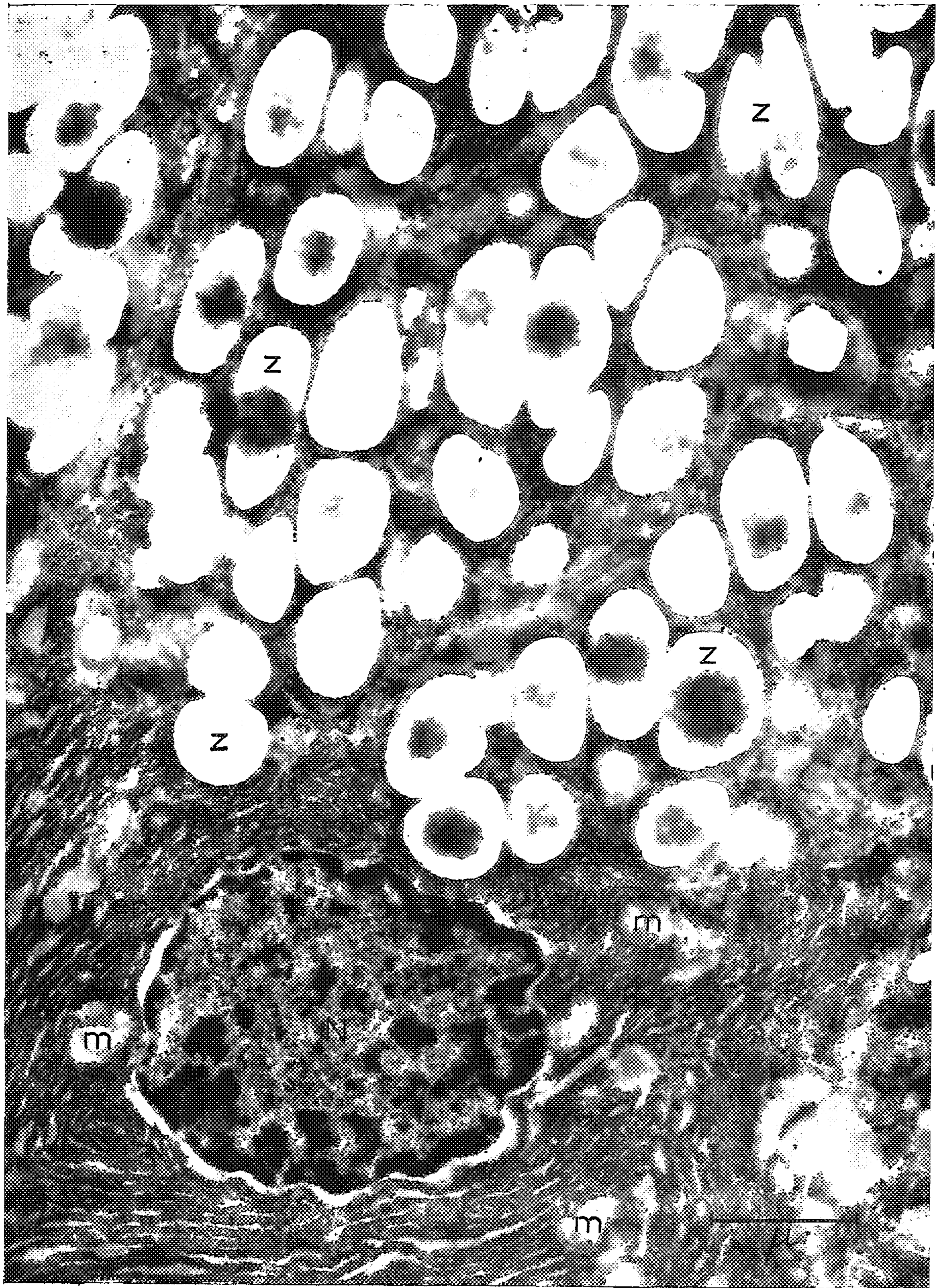


Fig. 4.

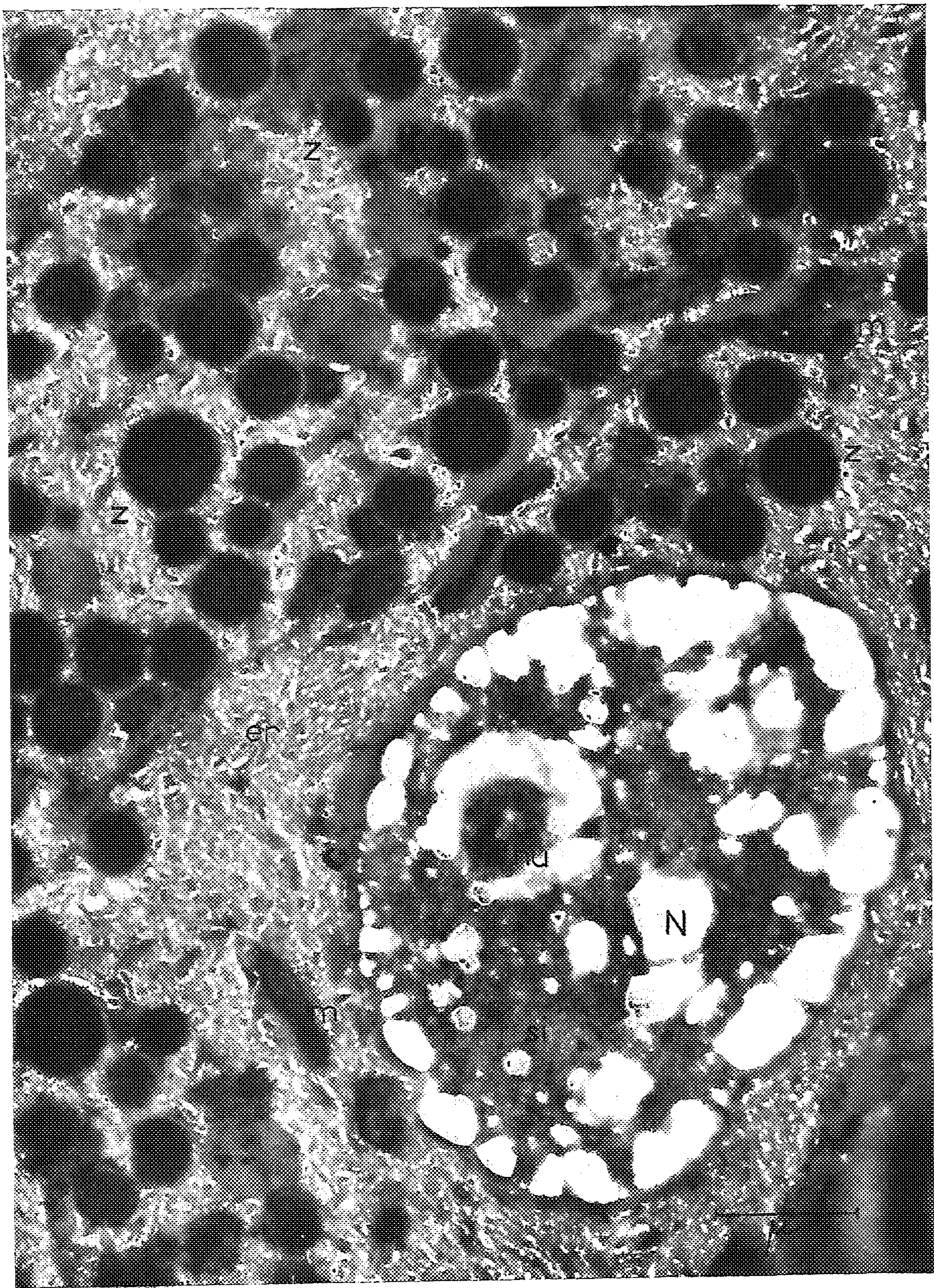


Fig. 5.

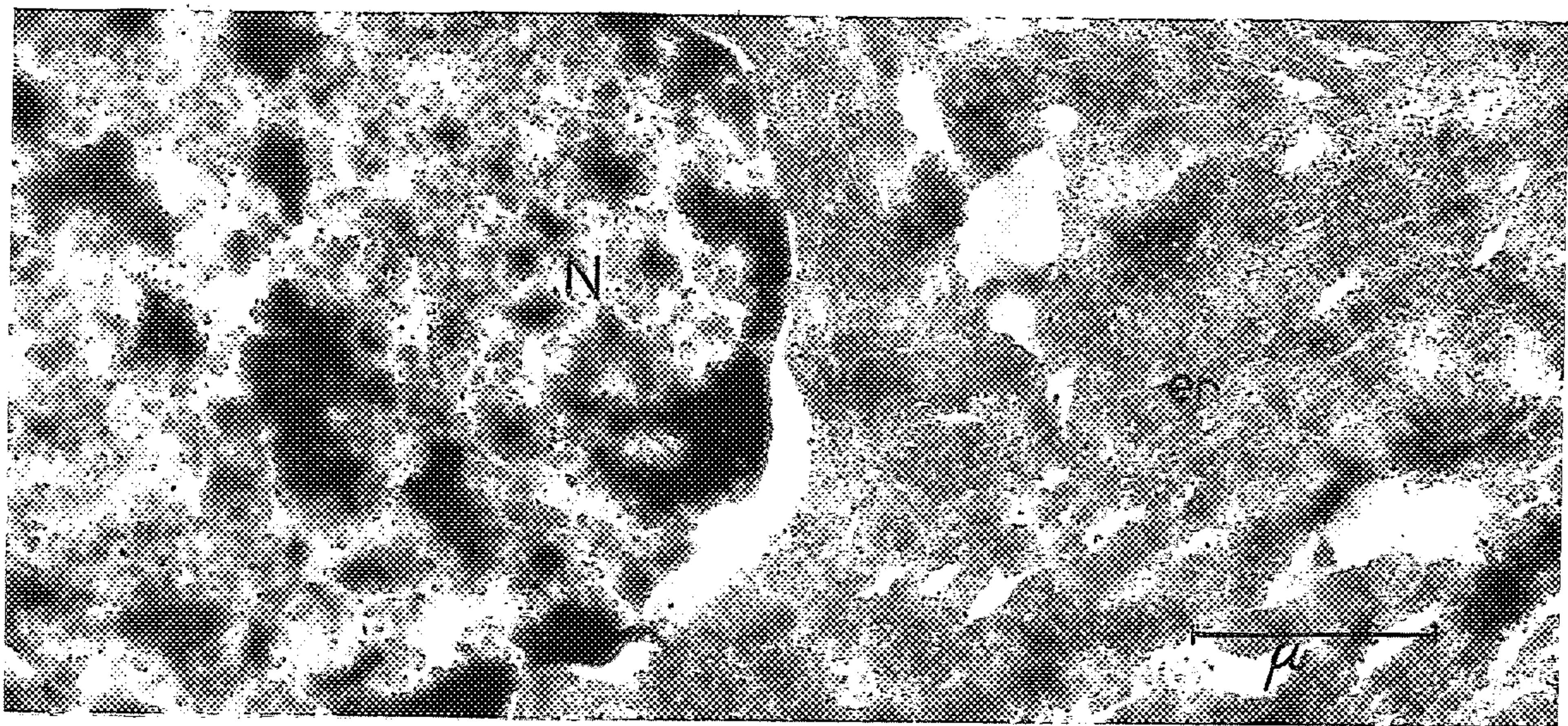


Fig. 6.

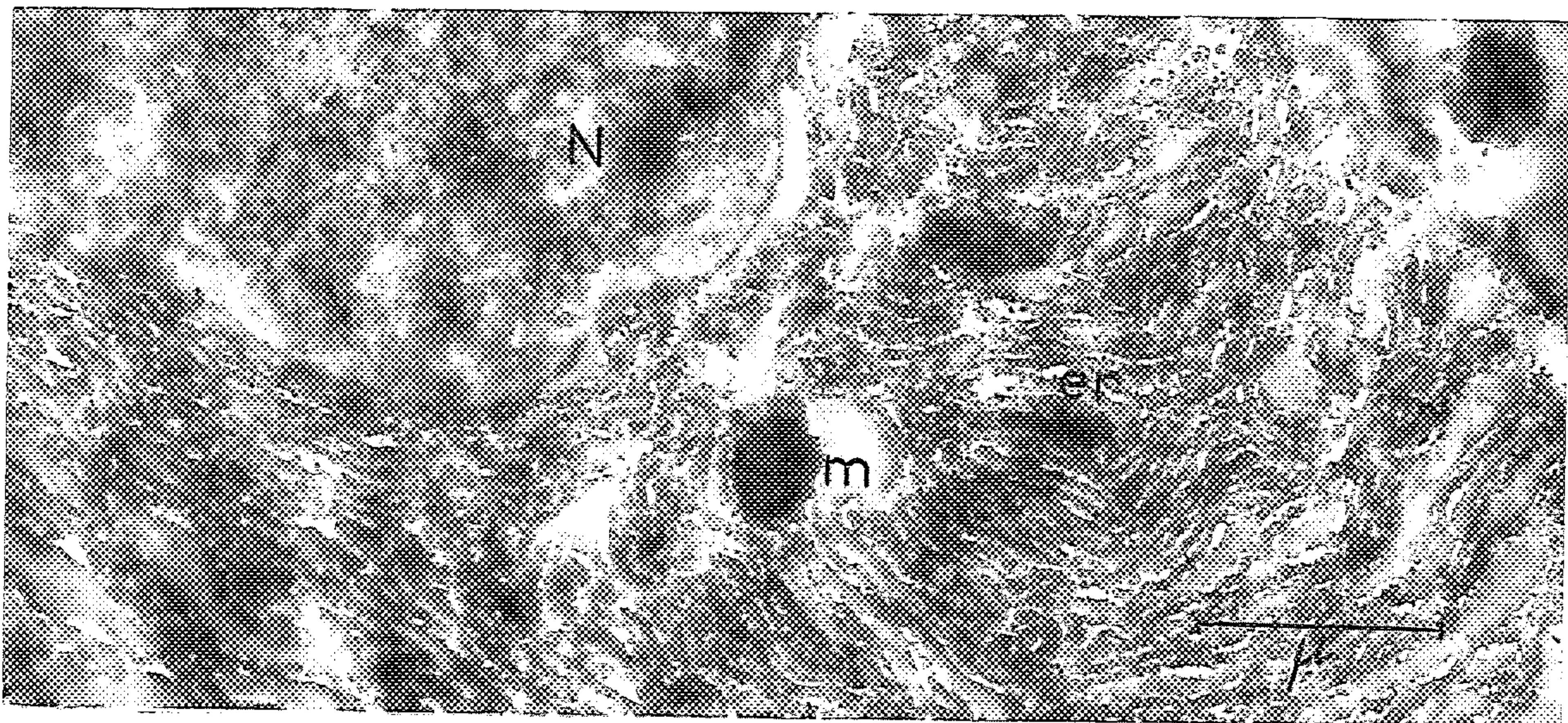


Fig. 7.

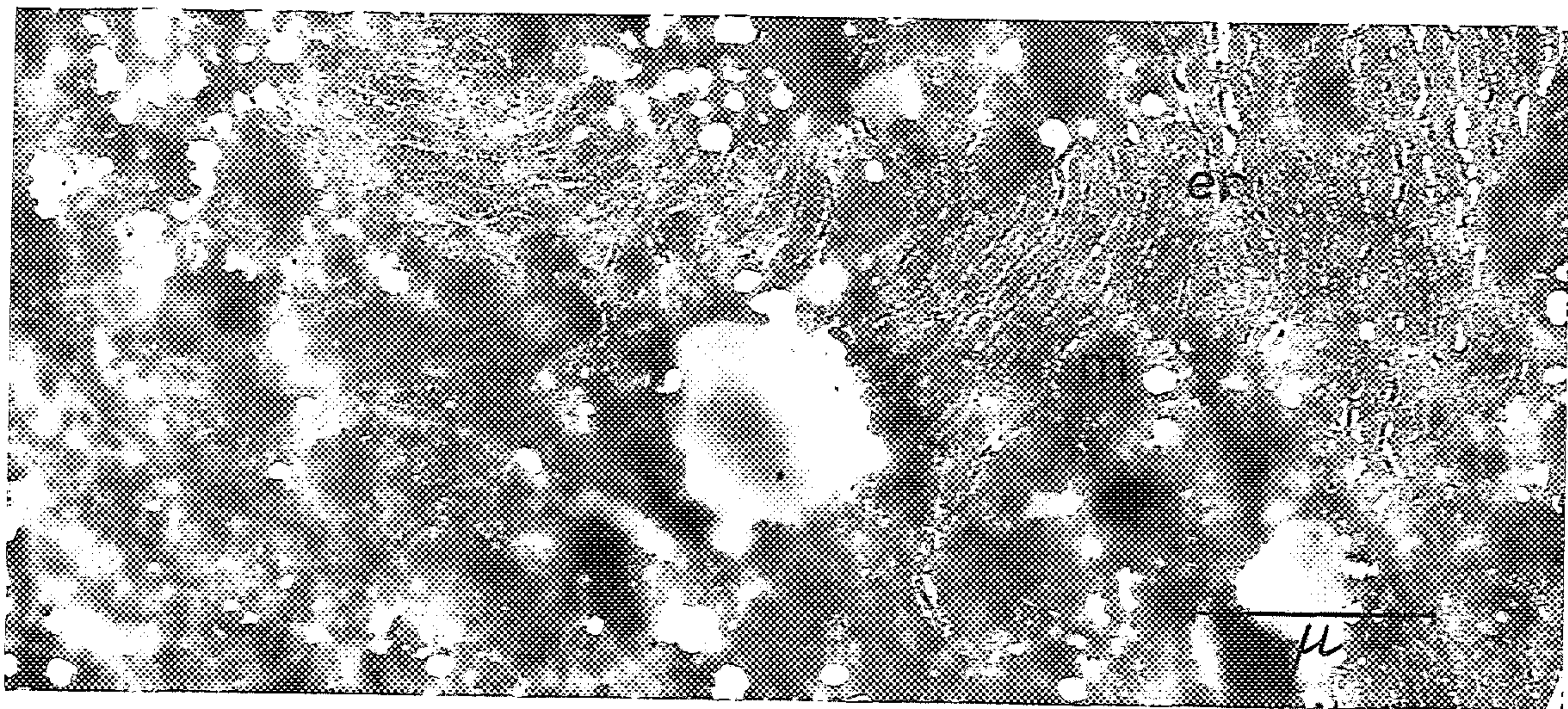


Fig. 8.

Fig. 5. — Pancréas traité 23 h à la trypsine.
Mitochondries et grains de zymogène intacts et plus contrastés.
Chromatine du noyau et ergastoplasme fortement digérés.
Fig. 6. — Pancréas traité 2 h à la trypsine.
Noyau intact. Ergastoplasme attaqué.
Fig. 7. — Même pancréas après 4 h de trypsine.
Perte de la chromatine, ergastoplasme « inversé ».
Fig. 8. — Foie traité 4 h à la trypsine.
Forte action sur l'ergastoplasme. Mitochondries intactes.

4° Avant l'examen au microscope électronique les coupes sont colorées à l'acétate d'uranyle à 5 % pendant 1 h.

2. *Observations.* — 1° La *pepsine* exerce une action très rapide sur les tissus fixés au formol pendant 15 mn à 3° C. Dans le *foie* il y a déjà une diminution de la densité de la matrice des mitochondries après 5 mn de traitement (*fig.* 2). Après 10 mn, ces organites sont gonflés et criblés de perforations (*fig.* 3) et, après 30 mn, toute matière mitochondriale a disparu. Par contre, l'ergastoplasme reste normal jusqu'à 20 mn. Après 30 mn tout le cytoplasme commence à être attaqué et bien vite il n'en reste que des travées d'une substance dense et homogène. Dans le noyau, la substance interchromatique devient homogène après 20 mn, et trouées après 30 mn. La chromatine et le nucleolonema persistent jusqu'à 2 h. La solution témoin n'a d'effet ni après 30 mn (*fig.* 1), ni après 2 h.

Dans le *pancréas* fixé au formol 15 mn à 3° C les mitochondries sont également attaquées après 5 mn de digestion par la pepsine. De plus, les grains de zymogène sont partiellement digérés à la périphérie. Après 10 mn les mitochondries et grains de zymogène sont fortement touchés ou ont même totalement disparu (*fig.* 4).

Dans le pancréas fixé au formol 15 mn à 20° C la digestion est nettement retardée, mais on peut observer les mêmes changements. Il faut alors 4 à 6 h de digestion pour faire disparaître les mitochondries et les grains de zymogène. Après 18 h l'ergastoplasme est parsemé de petits trous. Il y a une légère inversion de la chromatine, mais le nucleolonema persiste et la substance interchromatique devient homogène. Les témoins dans le HCl seul ne montrent aucune perte de substance.

Dans le pancréas fixé au formol 50 mn à 20° C les grains de zymogène ne changent pas. Les mitochondries sont normales après 8 h de traitement, leur matrice devient plus sombre après 12 h, mais il n'y a pas de digestion, même après 21 h. L'ergastoplasme reste normal jusqu'à 21 h.

2° Dans le *pancréas* et le *foie* fixés au formol à 3° C, la *trypsine* ne digère ni les mitochondries, ni les grains de zymogène. Ces structures deviennent de plus en plus sombres, mais, même après 23 h, elles sont encore présentes (*fig.* 5). Par contre, c'est l'ergastoplasme et la chromatine qui sont attaqués. Après 1 h, les grains RNP ne sont plus nets (*fig.* 6); ils semblent fusionner comme après l'action de l'acide perchlorique ([3]). Après 2 h,

les lamelles sont parsemées de trous; après 4 à 6 h ces trous s'agrandissent (*fig.* 7 et 8) et après 23 h ils deviennent coalescents. Dans le noyau, la chromatine devient pâle après 4 h et elle est entièrement digérée après 23 h; cependant, le nucleolonema et la substance interchromatique ne sont pas attaqués. Les témoins ne montrent aucun changement après 23 h.

L'effet de digestion par la trypsine est également retardé si l'on fixe à 20° C. Il faut 23 h pour que la digestion des structures atteigne le degré obtenu après 4 à 6 h avec les tissus fixés à 3° C.

Comme on pouvait s'y attendre, les tissus fixés au tétroxyde d'osmium inclus dans le polyépoxyde ou le méthacrylate, ne sont pas attaqués ni par la pepsine, ni par la trypsine, même après 48 h.

3. *Discussion.* — Ces observations montrent que les deux protéinases exercent une action spécifique sur les coupes ultrafines. Dans les deux tissus expérimentés, ce sont les mêmes constituants cellulaires qui sont touchés par la même enzyme, mais la vitesse de réaction est fortement influencée par le mode de fixation. Une fixation trop forte au formol retarde la digestion, la fixation à l'acide osmique l'annule totalement. La *pepsine* attaque les mitochondries et les grains de zymogène. D'après Pearse (5) cette enzyme digère surtout des protéines acides. Il est donc permis de penser que ces constituants cellulaires contiennent beaucoup d'acides aminés dicarboxyliques et aromatiques. La *trypsine*, par contre, semble attaquer de préférence les protéines basiques, c'est-à-dire les protéines liées aux acides nucléiques (5). Nous constatons en effet que les structures les plus touchées sont la chromatine et l'ergastoplasme.

Enfin il est important de noter que le polyépoxyde hydrosoluble permet la pénétration de protéinases, ce qui laisse espérer que toute une gamme d'autres enzymes pourra être employée pour des recherches de cytochimie ultrastructurale.

(1) Boursière de la Fondation Rockefeller.
(2) E. Leduc et W. Bernhard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2948.
(3) W. Bernhard et E. Leduc, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3411.
(4) W. Stäubli, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1137.
(5) A. G. E. Pearse, *Histochemistry*, J. A. Churchill Ltd., London, 1960.

(*Laboratoire de Microscopie électronique,
Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur en magnésium de quelques Corallinées.* Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **René Strauss**, présentée par M. Paul Pascal.

Le carbonate de calcium se trouve chez les algues marines sous forme d'aragonite ou de calcite tenant en solution solide 3 à 6 % de magnésium. Dans le premier cas, cet élément ne peut être dosé que par analyse chimique, mais en ce qui concerne les algues « à calcite » il peut en première approximation, être évalué à l'aide de données cristallographiques. Chave a en effet établi une courbe donnant la teneur en magnésium en fonction de l'équidistance des plans de clivage (1).

Les végétaux ont par suite été soumis à un examen rœntgénographique, en utilisant le rayonnement K_α issu d'une anticathode de cuivre, filtré par un monochromateur à lame de quartz, traversant, soit une chambre Seeman-Bohlin de 2,865 cm de rayon (montage Guinier), soit une « multiple caméra Guinier » (modèle de Wolff) de 5,73 cm de rayon. Ce dernier dispositif permet l'examen simultané de quatre échantillons mais nécessite un peu plus de substance que le premier, de l'ordre du centigramme au lieu du milligramme.

La technique mise au point pour évaluer le déplacement de l'équidistance $d_0 = 3{,}0384$ Å des plans de clivage de la calcite a consisté à effectuer le diagramme d'un mélange de deux parties d'algue pulvérisée et d'une partie de calcite pure. Les spectres de la calcite et de la solution solide apparaissent distinctement. L'écart Δl des deux raies correspondant respectivement aux plans de clivage de la calcite et de la solution solide, lu à l'aide d'un spectroprojecteur, varie suivant les échantillons de 60 à 110.10^{-3} cm pour la grande chambre, de 30 à 55.10^{-3} cm pour la petite chambre à $\pm$ 2 % près.

Les écarts permettent d'évaluer très simplement les variations Δd de l'équidistances d_0. Il se trouve en effet qu'en première approximation, pour le montage utilisé, Δl cm $= - \Delta d$ Å si l'on utilise la petite chambre et que Δl cm/2 $= - \Delta d$ Å s'il s'agit de la grande chambre (2).

Les déterminations effectuées sur deux variétés de *Lithothamnium calcareum* (Pallas) Aresch prises dans le même endroit « Le Jardin » baie de Saint-Malo, ont décelé une différence entre les deux formes, le déplacement étant de l'ordre de 41.10^{-3} Å pour la variété la plus grande et $42{,}5.10^{-3}$ Å pour la plus petite. Les équidistances des plans de clivage $d_0 - \Delta d$ sont par suite respectivement égales à 2,9974 et 2,9959, ce qui, d'après la droite de Chave, donne pour les teneurs en carbonate de magnésium de la solution solide 12,9 et 13,4 %.

Dans l'étude comparative suivante de différents échantillons de Corallinées, les résultats seront exprimés par les déplacements $\Delta d\ 10^{-3}$ Å, propor-

tionnels aux teneurs en magnésium pour 100 de la solution solide (égales à Δd Å × 91).

Dans une plante bien développée et abondamment ramifiée, d'environ 5 cm de hauteur, *Corallina mediterranea* Aresch, récoltée dans l'océan Atlantique (rade de Brest), nous avons étudié systématiquement les ramifications du thalle vertical en les découpant par fractions ne comportant que quelques articles. A partir du thalle horizontal moins riche à sa surface (36) qu'en profondeur (39) les variations de l'équidistance en 10^{-3} Å relatives au thalle vertical sont les suivantes :

a. axe principal : 41, 42, 40, 41, 42, 40, 38, 40, 37;

b. axe secondaire : 40, 40, 39, 38, 38;

c. articles terminaux des axes principaux et secondaires : 36;

d. rameaux : 36.

Ainsi, dans cette plante, la teneur en magnésium, minimale à la surface du thalle horizontal, croît assez brusquement dans le thalle vertical pour décroître progressivement vers ses extrémités.

Trois espèces de Corallinées, *Corallina mediterranea* Aresch, *Corallina officinalis* Linn. et *Corallina squamata* Ellis provenant de la Manche, de l'océan Atlantique et de la Méditerranée ont été examinées plus sommairement en ce qui concerne le thalle vertical. Les déplacements sont donnés dans le tableau ci-après. Ils sont minimaux pour le thalle horizontal, s'élèvent dans l'axe principal du thalle vertical, décroissent dans les ramifications et plus encore dans les articles terminaux pour les algues en provenance de la Méditerranée. Dans celles-ci les teneurs en magnésium sont beaucoup plus élevées ([3]) et les maximums semblent se situer plutôt dans la partie supérieure de l'axe vertical que vers sa base.

Par ailleurs des déterminations ont été effectuées sur de jeunes thalles de *Corallina mediterranea* Aresch, recueillis à Santa-Margherita.

Elles sont de 40,7 (moyenne de sept prélèvements) lorsque la plante n'est encore constituée que par une croûte très mince, et de 46 pour les très jeunes tiges, c'est-à-dire respectivement du même ordre de grandeur que les thalles horizontaux et les rameaux de la plante adulte; elles restent inférieures aux valeurs maximales des frondes dressées.

Une plante morte *Corallina mediterranea* provenant de la rade de Brest a été examinée par portions, de la base de l'axe principal jusqu'aux ramifications tertiaires. Les variations de l'équidistance sont à peu près constantes et de l'ordre de 36, c'est-à-dire moins élevées que dans la plante vivante de même espèce et de même provenance, analysée ci-dessus, ce qui est en accord avec le fait déjà constaté que la teneur en magnésium diminue dans la solution solide après la mort de la plante ([1]).

Il semble donc que la teneur en magnésium présent dans le réseau de la calcite de certaines Corallinacées varie suivant les étapes du développement, l'âge et les différentes parties du thalle.

Provenance.	Thalle horizontal.	Thalle vertical. Axe principal moitié inférieure.	Thalle vertical. Axe principal moitié supérieure.	Thalle vertical. Rameaux.	Thalle vertical. article terminal.
Corallina mediterranea Aresch.					
Dinard	37	39	38	36	37
Brest	37	40	40	38	36
	37	41	39	36	36
Santa Margherita	40	45	48	46	42
	40	42	47	45	42
	40	45	50	46	43
Isola Palmeria	41	43	45	45	40
Villefranche	37	42	45	40	38
Antibes	40	46	48	45	41
Corrallina officinalis Linn.					
Dinard	37	40	40	37	41
	-	42	40	40	40
Santa Margherita	40	48	50	47	43
Corallina squamata Ellis.					
Dinard	-	40	42	40	40

(*) Séance du 8 juin 1960.

([1]) K. E. CHAVE, *J. Geology*, 60, 1952, p. 190.

([2]) Ce qui peut se démontrer à partir de la formule de Bragg, $d = \lambda/2 \sin \theta$,

$$\Delta d = \Delta\,\varphi(\theta) = \varphi'(\theta_0)\,\Delta\theta + \frac{\varphi''(\theta_0)}{2}(\Delta\theta)^2$$

comme par construction de l'appareil $\theta = l/4\mathrm{R}$, $\Delta\theta = \Delta l/4\mathrm{R}$,

$$\Delta d = \Delta l(\mathrm{K}_1 + \mathrm{K}_2\,\Delta l), \qquad \text{avec} \quad \mathrm{K}_1 = -\frac{\lambda}{8\mathrm{R}}\,\frac{\cos\theta_0}{\sin^2\theta_0} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{K}_2 = \frac{\lambda}{64\,\mathrm{R}^2}\,\frac{1+\cos^2\theta_0}{\sin^3\theta_0},$$

pour $\lambda = 1{,}5405$ Å, R = 2,865 cm, $\theta_0 = 14°41'$,

$$-\frac{\Delta d\,\text{Å}}{\Delta l\,\text{cm}} = (1{,}0115 - 0{,}348\,\Delta l\,\text{cm}).$$

Cette expression est égale à 0,992 si Δl est maximal soit 55.10^{-3} cm, à 1,001 si Δl est égal à 30.10^{-3} cm. On peut donc considérer que les valeurs significatives de Δl cm sont égales en première approximation à celles de Δd Å.

Si R = 5,73

$$-\frac{\Delta d\,\text{Å}}{\Delta l\,\text{cm}} = (0{,}50575 - 0{,}174\,\Delta l\,\text{cm}) \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta l\,\text{cm}}{2} \simeq \Delta d\,\text{Å}.$$

([3]) En accord avec les constatations de Mme LEMOINE, *Ann. Inst. Océan.*, 2, 1911, p. 40.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouveau système d'incorporation des acides aminés, isolés des microsomes du foie de Rat.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Zalta**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Description d'un nouveau système d'incorporation des acides aminés dans les protéines de fragments de microsomes du foie de Rat.

Dans une précédente Note (1) nous avons montré qu'on peut fractionner les microsomes du foie de Rat en unités capables d'incorporer les acides aminés sans ajouter aucun système enzymatique et que cette incorporation se fait sans que les acides aminés soient activés sous forme d'amino-acyl-adénosine monophosphate.

Par l'action successive de tensio-actifs du type arylalkyl-phénol-polyoxyéthyléné (Celanol 251 du Consortium des produits chimiques de Bezons) et arylalkylsulfonate (Sinnopon de la Société Sinnova) sur les microsomes de foie de Rat, nous avons obtenu (2) des fragments dont les propriétés sont les suivantes.

Ces fragments incorporent les acides aminés sans addition d'adénosine triphosphate (ATP), ni de donateur d'énergie tel que le phosphoénol-pyruvate.

Ils ne catalysent pas en présence d'un mélange complet d'acides aminés, l'échange entre l'ATP et le pyrophosphate.

Alors qu'il est admis qu'au cours de l'incorporation des acides aminés, la guanosine-triphosphate (GTP) est indispensable pour leur transfert dans les protéines microsomiales, dans notre système, ce nucléoside triphosphate n'est pas indispensable.

D'autre part, ce système n'est pas sensible à l'action de la ribonucléase.

Enfin, suivant les préparations, en l'absence de donateur d'énergie et d'ATP l'incorporation se poursuit pendant 90 à 120 mn.

Ces propriétés montrent qu'il s'agit d'un système d'incorporation des acides aminés différent de ceux décrits jusqu'à présent dans les microsomes des tissus des mammifères.

Étude de l'incorporation. — 1° L'incorporation des acides aminés n'est pas due à une protéolyse réversible.

On sait que des enzymes protéolytiques peuvent, dans certaines conditions, former des liaisons peptidiques ou effectuer des transpeptidations (3), (4), (5), (6).

Or, d'une part cette incorporation n'est pas réversible. L'addition d'acide aminé non radioactif en cours d'incorporation n'entraîne pas une diminution de la quantité de cet acide aminé déjà incorporé.

D'autre part, par l'utilisation de la méthode de titrage potentiométrique à pH constant (7) des acides aminés libérés au cours de la protéolyse,

nous n'avons pu déceler sur ces fragments des enzymes protéolytiques ayant une action sur la lactoglobuline comme substrat.

On peut écarter l'hypothèse de l'existence d'enzymes protéolytiques masquées, ou d'une spécificité vis-à-vis d'un substrat qui rendrait vaine l'utilisation de la méthode potentiométrique, car le diisopropylfluorophosphate (DFP) inhibiteur de ces enzymes ([8]) n'inhibe pas l'incorporation.

2° Le chloramphénicol, inhibiteur de la synthèse des protéines, inhibe l'incorporation des acides aminés dans notre système.

3° La détermination des acides aminés N-terminaux des chaînes protéiques montre que 80 % de l'acide aminé incorporé ne se trouvent pas en cette position terminale.

4° Cette incorporation pouvant se faire sans apport extérieur d'énergie, il est possible que des traces de nucléosides triphosphates d'un intermédiaire, ou bien que l'acide nucléique lui-même, fournissent l'énergie nécessaire. Étant donné que les quantités d'acides aminés mises en jeu sont de l'ordre de quelques millimicromoles, cette hypothèse est vraisemblable.

Il était donc nécessaire de chercher quelles relations pouvaient exister entre le phénomène de l'incorporation des acides aminés, la présence éventuelle d'enzymes et les donateurs d'énergie et l'acide ribonucléique.

Nous avons pu mettre en évidence la présence d'enzymes catalysant l'échange entre les ribonucléosides triphosphates, et les ribonucléosides diphosphates correspondants (ATP-ADP, GTP-GDP, CTP-CDP, UTP-UDP). Ce système présente des analogies importantes avec celui isolé par Beljanski ([9]).

TABLEAU I.

Fragments.		Peu actifs (incubation 40 μg/ml).				Très actifs (15 μg prot/ml).	
ARN.	Aminoacides.	Témoin.	PEP.	Nucléosides triphosphates.	PEP. Nucléosides triphosphates.	Témoin.	Nucléosides triphosphates.
Sans	Sans.........	7320	8020	20200	19440	117800	156800
Sans	1,25 mμM de chaque......	8900	9550	11300	13300	–	191500
Avec 15 μg/ml.	Sans.........	7500	11020	16410	14900	147000	108200
Avec 15 μg/ml.	1,25 mμM de chaque.....	8950	14180	13410	15600	244000	336000

Conditions d'incubation : 2 h à 37° pH 7,4.
KCl, 0,06 M; $MgCl_2$, 0,005 M; leucine C^{14}, 0,25 μC/ml (600 μC/mg).
Phosphoénolpyruvate (PEP), 5 μM/ml.
Nucléosides triphosphates (ATP, GTP, CTP, UTP), 20 mμM de chaque par millilitre.
Résultats exprimés en coups par minute par milligramme de protéine (compteur rendement 3 %).

Il est important de noter que lorsque l'une de ces activités enzymatiques d'échange entre nucléosides tri et diphosphates est faible, l'incorporation des acides aminés est très réduite.

Cependant, il est très difficile d'établir une corrélation entre l'utilisation de nucléosides triphosphates et l'incorporation de groupes d'acides aminés, comme Beljanski a pu le faire.

La cytosine-triphosphate (CTP), dans nos expériences, augmente de 30 % l'incorporation de la leucine, et la présence simultanée d'uridine-triphosphate (UDP) est nécessaire.

Le tableau I montre que l'ensemble des nucléosides triphosphates stimule l'incorporation de la leucine. Lorsque les fragments incorporent fortement la leucine (fragments très actifs) la stimulation est plus grande en présence d'un mélange de tous les acides aminés. On peut penser qu'il s'agit d'une incorporation simultanée de tous les acides aminés et que l'incorporation de l'un serait dépendante de celle des autres.

Enfin, l'acide ribonucléique des microsomes, extrait par le phénol, stimule l'incorporation de la leucine en présence des nucléosides triphosphates et d'un mélange d'acides aminés. Ce dernier point très important est en cours d'étude.

Conclusions. — L'ensemble des faits observés montre que dans notre système, l'incorporation des acides aminés pourrait correspondre à une synthèse protéique, ou tout au moins, à la formation de chaînes polypeptidiques.

Ce système d'incorporation est différent de ceux trouvés jusqu'ici dans les microsomes de tissus de mammifères. Il pourrait donc exister plusieurs voies d'incorporation des acides aminés dans les microsomes qui sont le siège d'une synthèse protéique. Les différentes voies d'incorporation pourraient correspondre à des étapes différentes de la synthèse protéique.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) J. P. Zalta, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1443.
(2) J. P. Zalta, *Informal discussion on cytoplasmic particles and their role in protein synthesis*, Faraday Society, March 28th, 1960.
(3) H. Bergmann, *J. Biol. Chem.*, 119, 1937.
(4) H. Bergmann et J. S. Fruton, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 45, 1944, p. 409.
(5) J. S. Fruton, *Yale J. Biol. and Med.*, 22z 1950, p. 263.
(6) H. Chantrenne, *2nd Symposium Soc. Gen. Microbiol.*, 1953, p. 1.
(7) S. Gwaley et J. Watson, *Biochem. J.*, 55, 1953, p. 328.
(8) A. K. Balls et E. F. Jansen, *Adv. in Enzymol.*, n° 13, p. 331.
(9) M. Beljanski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 624.

(*École pratique des Hautes Études, Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéines*, 13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

PHARMACOLOGIE. — *Antagonisme pharmacologique entre le pyridoxal 5-phosphate (activateur de la dopadécarboxylase) et certaines hydrazines (inhibiteurs de la monoamine-oxydase).* Note (*) de Mmes **Jeanne Lévy** et **Estera Michel-Ber**, présentée par M. Léon Binet.

L'antagonisme qui s'établit, *in vivo*, vis-à-vis du sommeil expérimental de la Souris entre deux inhibiteurs de la monoamine-oxydase (IMAO) et le pyridoxal 5-phosphate (P_5P) en présence de DL 3.4-dihydroxyphénylalanine (DOPA) peut être interprété comme la réactivation, par P_5P, de la dopadécarboxylase normalement inhibée par les IMAO.

Dans des travaux antérieurs (1), nous avons émis l'hypothèse que l'antagonisme qui se manifeste, vis-à-vis du sommeil expérimental, chez la Souris, entre la DL 3.4-dihydroxyphénylalanine et les inhibiteurs de l'amine-oxydase tels que l'iproniazide, l'hydrazino-2 phényl-3 propane(PIH) et l'hydrazino-2 octane (D 1514), a pour cause, à la fois une inhibition plus ou moins importante (2) de la dopadécarboxylase (DD) et une action excitante de l'aminoacide qui échappe à la décarboxylation.

Pour justifier cette hypothèse, nous avons eu recours, à défaut d'un inhibiteur spécifique de la dopadécarboxylase, à un activateur de celle-ci, le pyridoxal 5-phosphate, P_5P (3).

Nous avons utilisé, comme effecteurs, un hypnotique, l'hydrate de chloral, deux inhibiteurs de la monoamine-oxydase, PIH (5) sous forme de chlorhydrate et D 1514 (4) sous forme de sulfate, ainsi que DOPA et P_5P. Toutes ces substances ont été administrées par la voie intrapéritonéale à des groupes de 5 à 10 souris. Nous avons déterminé la durée du sommeil (intervalle de temps pendant lequel l'animal reste couché sur le dos jusqu'au moment où il se remet debout sur ses pattes) provoqué, soit par le chloral, soit par les différentes associations.

Après avoir déterminé, dans des expériences préliminaires, les délais les plus appropriés pour l'administration des différentes doses des substances utilisées avant l'hypnotique, nous avons effectué le même jour, soit les expériences I, II, III, IV, V, VII, soit I, II, III, IV, VI, VIII, soit I, II, III, IV, IX, XI, soit I, II, III, IV, X, XII. Les nombres qui figurent dans le tableau ci-dessous représentent les moyennes de l'ensemble des expériences effectuées.

P_5P, à la dose de 300 mg/kg, administré 30 mn avant le chloral, ne potentialise ni le sommeil provoqué par le chloral (III) ni celui provoqué par DOPA + chloral (IV), mais a plutôt tendance à le raccourcir.

P_5P, à la dose de 300 mg/kg, administré avant D 1514 ou PIH (action préventive), rétablit la potentialisation du sommeil expérimental provoquée par DOPA + chloral (VII et XI), supprimée par D 1514 ou PIH (V et IX).

P_5P, à la dose de 300 mg/kg, administré après D 1514 ou PIH (action curative), combat l'excitation provoquée par DOPA + chloral en présence de D 1514 ou PIH (VI et X), permet parfois aux souris de s'endormir sans que la durée du sommeil (VIII et XII) atteigne celle provoquée par

le chloral chez les animaux normaux (I). L'action curative de P_5P est moins importante que son action préventive notamment avec PIH.

La pyridoxine (vitamine B_6), aux mêmes doses que P_5P, administrée dans les mêmes conditions, ne se montre pas antagoniste de D 1514.

N° d'ordre.	Nombre de souris.	Hydrate de chloral (mg/kg).	Substances administrées (*) (mg/kg).		Délai entre substances et chloral (mn).	Durée du sommeil (mn).	Observations (**).
I........	47	325	–		–	15	S
II.......	35	»	DOPA	150	10	43	S
III.......	18	»	P_5P	300	30	10	S
IV.......	24	»	P_5P	300	30	–	–
			DOPA	150	10	22	S
V........	23	»	D 1514	10	25	–	–
			DOPA	150	10	0	E
VI.......	13	»	D 1514	10	20×60	–	–
			DOPA	150	10	0	E
VII......	11	»	P_5P	300	30	–	–
			D 1514	10	25	–	–
			DOPA	150	10	28	S
VIII.....	12	»	D 1514	10	20×60	–	–
			P_5P	300	25	–	–
			DOPA	150	10	14	S (80)
						0	Défaut d'excitation (20)
IX.......	11	»	PIH	10	25	–	–
			DOPA	150	10	0	E
X........	10	»	PIH	5	20×60	–	–
			DOPA	150	10	0	E
XI.......	12	»	P_5P	300	30	–	–
			PIH	10	25	–	–
			DOPA	150	10	34	S
XII......	10	»	PIH	5	20×60	–	–
			P_5P	300	25	–	–
			DOPA	150	10	4	S (40)
						0	Défaut d'excitation (60)

(*) Lorsque plusieurs substances sont administrées, elles sont injectées dans l'ordre et les délais figurant dans le tableau.

(**) S, sommeil sans excitation, entre parenthèses pourcentage des animaux endormis ou en état de sédation; E, excitation.

Il résulte de ces faits expérimentaux que P_5P rétablit les effets normalement dépresseurs de DOPA, effets inversés sous l'influence de IMAO, D 1514 et PIH; ces résultats sont en accord avec l'hypothèse que nous avons antérieurement émise et qui repose sur l'affinité que les IMAO manifestent pour DD [Polonovski et col. (5)]; en effet, nous avons interprété l'inversion, par les IMAO, des effets normalement dépresseurs de DOPA, *in vivo*, comme la conséquence d'une inhibition plus ou moins

complète de DD qui entraîne la présence de quantités accrues de DOPA non métabolisée. La levée de cette inhibition, *in vivo*, par P_5P, plaide en faveur de l'atteinte de DD par les IMAO sans préjuger du mécanisme intime des réactions mises en jeu.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) J. Lévy et E. Michel-Ber, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 415 et *J. Physiol.*, 1960 (sous presse).

(2) Brodie B. B., Spector S., Kuntzman R. et Shore P. A. (*Naturwissenschaft*, 45, 1958, p. 243) avaient antérieurement suggéré que les inhibiteurs de la monoamine-oxydase bloquent la synthèse de la noradrénaline *in vivo*, mais Spector S., Shore, P. A. et Brodie B. B., (*J. Pharmacol.*, 128, 1960, p. 15) et Pletscher A, (18 mars 1960, Communication à la Société française de Thérap. et de Pharmacol.) nient l'importance de ce mécanisme *in vivo*.

(3) P. Holtz, *Pharmacol. Rev.*, 11, 1959, p. 317 et W. G. Clark, *Pharmacol. Rev.*, 11, 1959, p. 330.

(4) Les laboratoires du Docteur J. Auclair et Bellon nous ont fourni respectivement D 1514 et PIH (JB 516, Catron, A. N. 1166).

(5) M. Polonovski, G. Shapira et P. Gonnard, *Bul. Soc. Chim. Biol.*, 28, 1946, p. 735.

(*Laboratoire de Pharmacologie chimique,*
15, *rue de l'École de Médecine, Paris.*)

PARASITOLOGIE. — *Structure anatomique du diverticule pharyngien dans l'espèce* Stephanopharynx compactus *Fischoeder*, 1901 (Trematoda, Paramphistomatidae). Note (*) de M. **Simon Gretillat**, présentée par M. Clément Bressou.

L'étude anatomique faite sur coupes sériées du diverticule pharyngien chez *S. compactus* semble montrer que ce sac impair serait le résultat de l'union de deux expansions latérales.

Dans un lot d'amphistomes prélevés dans le rumen de bovidés sacrifiés aux abattoirs de Fort-Lamy (République du Tchad) ([1]), nous avons trouvé une trentaine de spécimens de l'espèce *Stephanopharynx compactus* Fischoeder, 1901 ([2]). Quinze d'entre eux ont été montés en coupes sériées longitudinales et transversales, colorées à l'hémalun-éosine. L'étude de ces préparations histologiques nous permet de décrire la structure anatomique de l'énorme diverticule pharyngien de ce trématode.

D'après la description de Fischoeder en 1903 ([3]), le sac oral très développé qui caractérise le genre *Stephanopharynx*, aurait une forme annulaire, et ne s'étendrait pas uniformément dans toutes les directions. Cet auteur ne donne aucune précision au sujet de la forme et de la disposition de la cavité interne de l'organe.

En 1937, Nasmark ([4]) signale l'existence de deux cavités communicantes à l'intérieur de l'expansion orale mais ne donne pas de détail sur leur forme qui, d'après lui, devrait faire l'objet d'une étude spéciale.

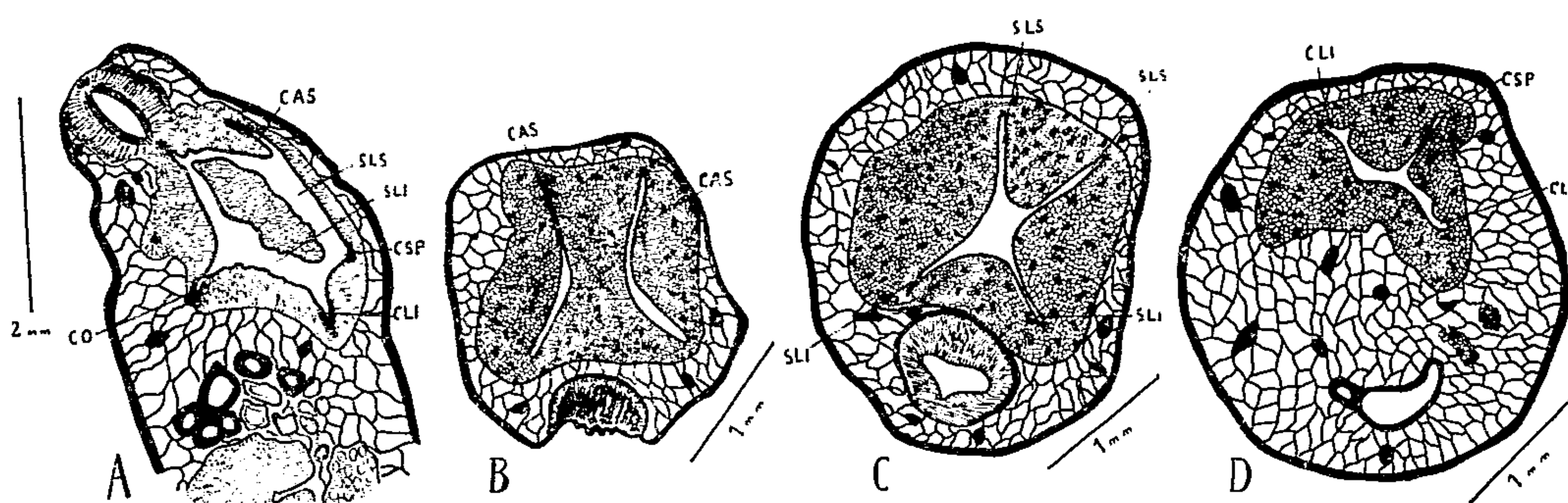
Description du diverticule pharyngien chez S. compactus. — C'est un organe de forme grossièrement pyramidale dont la base quadrangulaire, légèrement concave, est occupée en son centre par la ventouse orale. Long d'environ 2,5 à 3 mm (1/4 à 1/3 de la longueur de l'helminthe), et épais de 1,5 à 2 mm à sa partie la plus épaisse, il est incliné de haut en bas et d'avant en arrière contre la paroi dorsale de l'amphistome. Ses parois ont une épaisseur variable (150 à 900 μ). C'est dans sa partie moyenne qu'il présente son maximum d'épaisseur pariétale.

Sa structure histologique est très simple. C'est un tissu aréolaire à petites mailles avec quelques fibres musculaires radiales réparties assez irrégulièrement, plus nombreuses cependant au niveau des culs-de-sac et des sillons cavitaires. Une assise de cellules aplaties de 20 à 30 μ d'épaisseur sépare la paroi, de la lumière de l'organe. Elle se colore en rouge par l'hémalun-éosine. A l'extérieur, le sac oral est limité par une couche cellulaire mince, de 10 à 15 μ, sur laquelle s'insèrent les trabécules du tissu aréolaire à grandes mailles qui remplit les vides existant entre les différents organes du trématode.

Le diverticule pharyngien chez *S. compactus* a donc une structure histo-

logique différente de celle du pharynx, au niveau duquel il exite, malgré une musculature réduite : des fibres musculaires radiales régulièrement orientées, une assise interne de fibres circulaires bien développées, un manchon interne de fibres longitudinales et de moyenne épaisseur, quelques faisceaux circulaires moyens placés dans la partie antérieure, et enfin un léger réseau musculaire longitudinal externe.

Sur coupes sériés transversales partant de la partie antérieure, la cavité interne du diverticule se présente en avant et au niveau de la partie antérieure de la ventouse orale, sous la forme de deux fentes allongées, étroites, parallèles, placées de part et d'autre du plan sagittal dorso-ventral. Ce sont deux vastes culs-de-sac situés au-dessus et en arrière du pharynx (*fig.* B).



A, coupe histologique sagittale un peu oblique par rapport au plan médian; B, C, D, coupes histologiques transversales.

C. A. S., cul-de-sac antéro-supérieur; C. O., cul-de-sac œsophagien; C. L. I., cul-de-sac latéro inférieur; C. S. P., cul-de-sac supéro postérieur; S. L. S., sillonlatéral supérieur; S. L. I., sillon latéral inférieur.

Un peu plus en arrière, ces deux lumières sont toujours parallèles mais communiquent dans leur partie moyenne en donnant à l'ensemble l'aspect d'un H. Les deux branches supérieures de l'H représentent le début des sillons latéraux supérieurs, les deux inférieures, les sillons latéraux inférieurs.

Dans sa partie moyenne (*fig.* C), la cavité, vue en coupe transversale, prend la forme d'un X. Les deux branches de l'H se sont en effet écartées vers l'extérieur, les parois de l'organe devenant de plus en plus épaisses dans la partie centrale des faces du sac. Les deux cavités parallèles se rapprochent dans le plan médian pour communiquer entre elles.

Aux environs des quatre cinquièmes postérieurs du diverticulum, les sillons latéro-supérieurs s'infléchissent l'un vers l'autre et finissent par s'unir en donnant un cul-de-sac supéro-postérieur. Les sillons latéro-inférieurs s'écartent par contre l'un de l'autre pour donner deux culs-de sac latéro-postérieurs. A ce niveau, la section de la lumière interne a la forme d'un T renversé (*fig.* D).

Les coupes histologiques sagittales sont plus difficiles à interpréter en

raison de la difficulté d'obtenir des sections passant exactement par le plan médian de l'évagination pharyngienne. Lorsque les coupes passent par un plan légèrement latéral ou oblique par rapport au grand axe de la cavité interne, on sectionne une partie de la paroi latérale du diverticule, qui apparaît comme un massif cellulaire, séparant deux vastes lumières, supérieure et inférieure, communiquant entre elles, antérieurement et postérieurement, et qui sont les sillons latéro-supérieur et latéro-inférieur coupés obliquement (*fig.* A).

Les sections longitudinales montrent en outre qu'il existe un petit cul-de-sac œsophagien vers le tiers antérieur de la face inférieure du diverticule. L'œsophage qui lui fait suite est musculeux (épaisseur de la paroi 60 à 100 μ), et sa longueur est égale à 1 mm environ.

La cavité interne du diverticule pharyngien de *S. compactus* est donc double en position antérieure (culs-de-sac antéro-supérieurs), pour devenir unique en arrière du pharynx, où elle est représentée par une lumière centrale allongée suivant le grand axe de l'organe, à partir de laquelle divergent quatre fentes cavitaires (sillons latéro-supérieurs et latéro-inférieurs), qui se terminent postérieurement par trois culs-de-sac (deux latéro-postérieurs et un supéro-postérieur), occupant la pointe postérieure du diverticule. Cette disposition anatomique tout à fait spéciale peut laisser supposer que la formation de cet énorme sac oral est le résultat de la réunion de deux diverticules latéraux, tels qu'on les rencontre dans les genres *Brumptia* Travassos, 1921, *Watsonius* Stil et Gold., 1910, *Gastrodiscus* Leuckart, 1877, et *Pseudodiscus*, Sonsino, 1890, qui se seraient réunis en un seul, par disparition de leurs parois internes.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) Le Docteur Graber, chef du Service d'Helminthologie du Laboratoire de l'Élevage de Farcha (Fort-Lamy) (République du Tchad) nous a envoyé ce matériel.

(2) F. Fischoeder, *Zoolog. Anzeig.*, 646, 1901, p. 367-375.

(3) F. Fischoeder, *Zoolog. Jährbucher*, 17, n° 4, 1903, p. 485-660.

(4) K. E. Nasmark, *Inaug. Dissert. Uppsala. Zoologisk. Bidrag. Fran. Uppsala*, 16, 1937, p. 301-566.

(*Laboratoire Central de l'Élevage, Dakar.*)

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Le mécanisme de l'hydrohémie bovine et ses rapports avec les œdèmes.* Note (*) de MM. **Carel Jan Van Oss, Jean-Charles Friedmann, Michel Fontaine** et **Henri Drieux**, présentée par M. Clément Bressou.

Les agressions répétées peuvent provoquer chez les bovins un syndrome pluriglandulaire et une déficience hépatique conduisant respectivement à une dépolymérisation de la substance fondamentale du tissu conjonctif et à une hypoalbuminémie sérique. Ensemble, ces deux modifications induisent la surcharge hydrique interstitielle de l'hydrohémie. Une hypoalbuminémie seule ne peut donner que l'œdème.

Reprenant certains travaux récents sur l'hydrohémie bovine (dont la pathogénie est inconnue jusqu'ici), nous avons retenu trois données expérimentales pouvant fournir une explication de son mécanisme.

1. *Modifications sériques.* — L'hydrohémie étant une surcharge hydrique anormale du compartiment conjonctif de l'organisme, nous avons été amenés à envisager une diminution de la pression colloïdo-osmotique du sérum sanguin. La diminution de la quantité d'albumine que montre l'électrophorèse d'un extrait aqueux de tissu conjonctif de sujet hydrohémique nous a confirmé l'intérêt d'une telle investigation. L'électrophorèse sur papier de 32 sérums d'animaux bovins atteints d'hydrohémie donne les résultats suivants :

1° diminution très sensible de l'albuminémie (diminution moyenne arithmétique) de l'ordre de 15 % (la déviation standard calculée sur 18 sérums normaux étant de ± 1,7 %). Cette hypoalbuminémie doit être à l'origine de la fuite de l'eau hors du système circulatoire;

2° protéinémie totale légèrement diminuée (— 7,5 %). Mais ce facteur ne joue guère sur la pression oncotique qui est en grande partie tributaire de l'albuminémie (à cause du faible poids moléculaire de l'albumine);

3° diminution moyenne de 11 % du rapport albumine-globulines due à l'hypoalbuminémie;

4° un certain parallélisme entre l'hypoalbuminémie et le degré d'hydrohémie évalué macroscopiquement.

2. *Lésions histologiques du foie et des glandes endocrines.* — Des lésions du parenchyme hépatique, parfois perceptibles à l'examen macroscopique (parasitoses, tumeurs), témoignent d'une hépatose dégénérative diffuse, suffisante pour expliquer la diminution très sensible de la synthèse des albumines sériques. Nos expériences ont d'ailleurs montré que cette baisse n'était pas due à une élimination protidique d'origine rénale. Par ailleurs, il existe des lésions de la corticosurrénale et de l'hypophyse [1] (sclérose, nécroses parcellaires, modifications vasculaires, troubles des lipides) indiquant un hypofonctionnement. On observe de même des modifications histologiques de la thyroïde traduisant un hypofonctionnement [2].

3. *Lésions du tissu conjonctif.* — Dosant l'acide hyaluronique dans le tissu conjonctif des bovins ([3]) par la méthode G. Delaville, on a trouvé une augmentation très sensible du taux de cet acide dans le tissu conjonctif hydrohémique (0,24-0,36 g % de tissu sec dégraissé) alors qu'il n'existe qu'à l'état de trace dans le conjonctif normal. L'acide hyaluronique, provenant de la dépolymérisation de la substance fondamentale sous l'effet de l'hyaluronidase, est le témoin de l'activité de cette dernière. De plus, l'étude des glucidogrammes électrophorétiques sur papier avec coloration à la pararosaniline ([4]), fait apparaître dans tous les cas une augmentation du taux des α-2-glycoprotéines de l'ordre de 50 % en moyenne. Cette hyper-α-2-glycoprotéinémie traduit la dépolymérisation de la substance fondamentale.

L'hydrohémie survient souvent au cours de processus pathologiques chroniques ou sub-aigus. L'observation des lésions hypophysaires et cortico-surrénaliennes a permis ([1]) de la considérer comme une « maladie d'adaptation ». La répétition des agressions quelles qu'elles soient, induit ces deux modifications glandulaires et un hypofonctionnement thyroïdien qui contribuent à donner au conjonctif tous les caractères du tissu myxœdémateux ([2]). Il s'agit dans tous les cas d'une augmentation du taux d'hyaluronidase *in situ*, provoquant une dépolymérisation de la substance fondamentale ([5]), ([6]), ce qui augmente considérablement la porosité de ce tissu et la perméabilité vasculaire et permet une meilleure diffusion au sein du conjonctif. Cette action diffusante s'exerce par un effet mécanique ([7]). Le conjonctif possède des pores et l'hyaluronidase peut progresser par eux en les ouvrant et en les agrandissant. Cet état particulier du conjonctif semble aussi pouvoir exister en dehors des conditions pathologiques acquises, et être en relation avec un facteur congénital individuel s'exprimant par une flaccidité particulière de ce tissu et une insuffisance fonctionnelle pluriglandulaire.

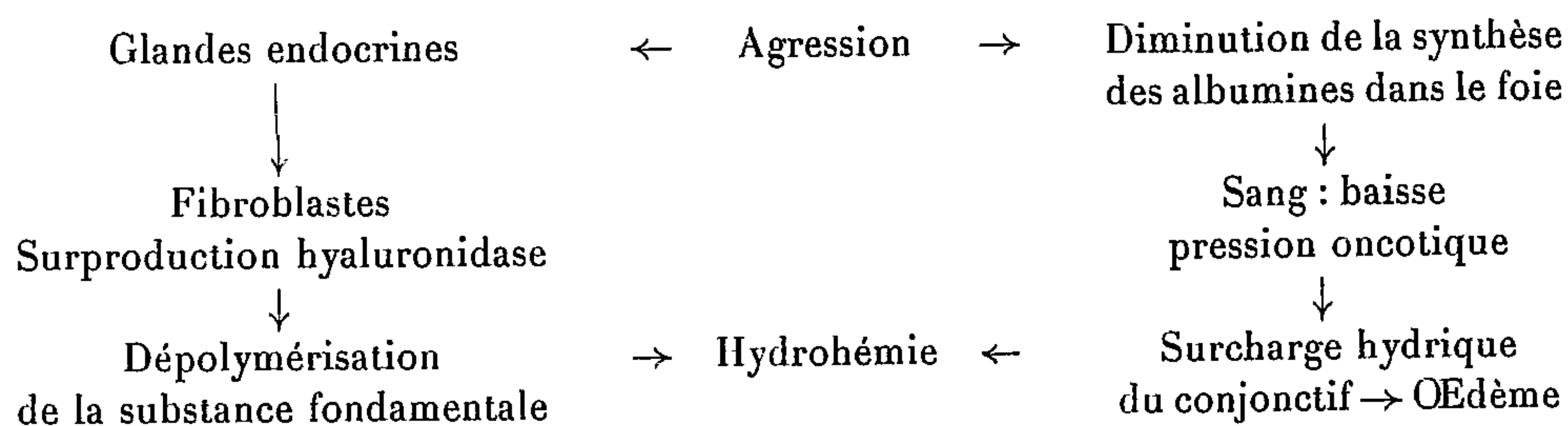
Dans tous les cas d'hydrohémie, l'insuffisance hépatique qui, très souvent, doit avoir les mêmes causes que la perturbation endocrinienne, produit une hypoalbuminémie progressive. Lentement une transsudation va se faire à travers la paroi vasculaire. Petit à petit, une zone hydrohémique primaire se crée, dont l'hyaluronidase augmente la porosité. Cela permet une nouvelle action de l'enzyme qui étend son activité, gagnant ainsi de proche en proche tout le conjonctif. Il résulte de ce phénomène une absorption d'eau sur la substance fondamentale ([3]), ([8]), d'autant plus importante que la porosité est plus grande.

Par contre, en l'absence des perturbations endocriniennes, comme en général dans le cas des œdèmes (dont l'étiologie est multiple), il n'y a pas une telle augmentation du taux d'hyaluronidase dans le tissu conjonctif. Ce dernier garde ses propriétés normales et l'eau ne s'adsorbe pas, car elle ne peut prendre le chemin des pores fermés; elle fuse alors le long des espaces vides situés entre les faisceaux conjonctifs et se localise aux

endroits déclives sans tendance à une répartition uniforme ni à une union intime avec la substance fondamentale. On aboutit alors à un simple phénomène mécanique de migration aqueuse comme peut se comporter un certain volume d'eau enfermé dans un sac aux multiples cloisons entremêlées.

Conclusions. — Les modifications sériques, endocriniennes et hépatiques, ainsi que la structure du tissu conjonctif, permettent d'expliquer le mécanisme de l'hydrohémie bovine. En outre, le diagnostic de l'affection peut être facilement obtenu sur l'animal vivant apparemment normal par l'électrophorèse du sérum sanguin qui indique l'hypoalbuminémie, l'examen clinique éliminant l'œdème. Il devient évident que le terme « hydrohémie » est d'autant plus regrettable (bien que consacré par l'usage) que le sang a tendance à perdre son eau au profit du tissu conjonctif.

Discussion : Mécanisme de l'hydrohémie bovine.



(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) J. C. Guillon, *Thèse Doct. Vét.*, Paris, 1956.

(2) G. Quinet, *Thèse Doct. Vét.*, Paris, 1955.

(3) H. Drieux, A. Houdinière, G. Thiery et G. Dassieu, *XVe Congrès Int.*, Stockholm, 1953, Rapports.

(4) C. J. Van Oss, C. Labie et D. Annicolas, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1711.

(5) J. De Brux, *Presse Médicale*, 59, 1951, p. 627.

(6) S. Bazin et A. Delaunay, *Biologie Médicale*, 4, 1959, p. 351.

(7) T. B. Say, *Brit. J. Exp. Path.*, 38, 1957, p. 326.

(8) J. Lemerle, *Thèse Doct. Vét.*, Paris, 1956.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Lymphotropisme et migration de* Mycoplasma mycoïdes, *agent de la péripneumonie contagieuse bovine, dans les lymphatiques périphériques.* Note (*) de MM. **Jean Orue**, **Georges Mémery** et **Georges Thiéry**, présentée par M. Clément Bressou.

La lymphangiographie directe superficielle révèle la richesse du réseau lymphatique dermique des bovins de l'Ouest-Africain. Le lymphotropisme et la rapidité de la migration lymphatique de *M. mycoïdes*, qui est démontrée, expliquent l'innocuité constatée des inoculations virulentes intra-dermiques.

L'injection sous-cutanée d'une souche virulente de *Mycoplasma mycoïdes* provoque, chez les bovins réceptifs à la péripneumonie, un œdème envahissant au point d'inoculation entraînant la mort (phénomène de Willems) [1]. Lors d'injection intra-dermique aucune réaction ne se produit, cependant l'immunité obtenue n'en est pas moins solide [2]. L'étude précise du devenir de ce micro-organisme, après son injection parentale, a été envisagée pour expliquer l'innocuité et l'efficacité de cette méthode.

Nous nous proposons dans cette Note, d'une part, de confirmer l'importance du réseau lymphatique dermique des bovins, par lymphangiographie superficielle directe et, d'autre part, de démontrer la migration rapide de *M. mycoïdes* du point d'inoculation intra-dermique vers les relais ganglionnaires, qui supprime son immobilisation temporaire lors d'injection sous-cutanée, dans le conjonctif lâche.

Matériel. — *Colorant :* Bleu de méthyle (triphényl-*p*-rosalininetrisulfonate de sodium) en solution saturée dans du sérum physiologique glucosé.

Culture : Souche de *M. mycoïdes* adaptée à l'œuf embryonné (T 3), choisie à la fois pour son adaptation qui permet une culture *in vitro* facile et pour sa virulence encore suffisante pour nos bovins d'expérience.

Bovins : 15 taurins (*Bos taurus*) réceptifs, à sérologie négative.

Méthodes. — La lymphangiographie superficielle est effectuée par injection de colorants vitaux lymphotropes, suivant la technique classique décrite pour la première fois par Hudack et Mac Master [3], et adaptée à l'étude comparée de l'irrigation du derme et du tissu conjonctif lâche sous-cutané et sous-peaucier.

Nous injectons d'un côté, rigoureusement dans le derme de la région costale, 2/10e de millilitre de colorant. De l'autre, symétriquement, à l'aide d'une sonde, 0,5 ml, dans le conjonctif lâche. Afin d'éviter la diffusion du colorant dans le derme, au point d'inoculation, une sonde de 2 mm de diamètre est introduite sous la peau, sur une longueur de 20 cm, et maintenue en place pendant toute la durée de l'expérience.

Les observations sont faites 15 mn après l'injection, sur l'animal sacrifié, par dissection immédiate des régions intéressées.

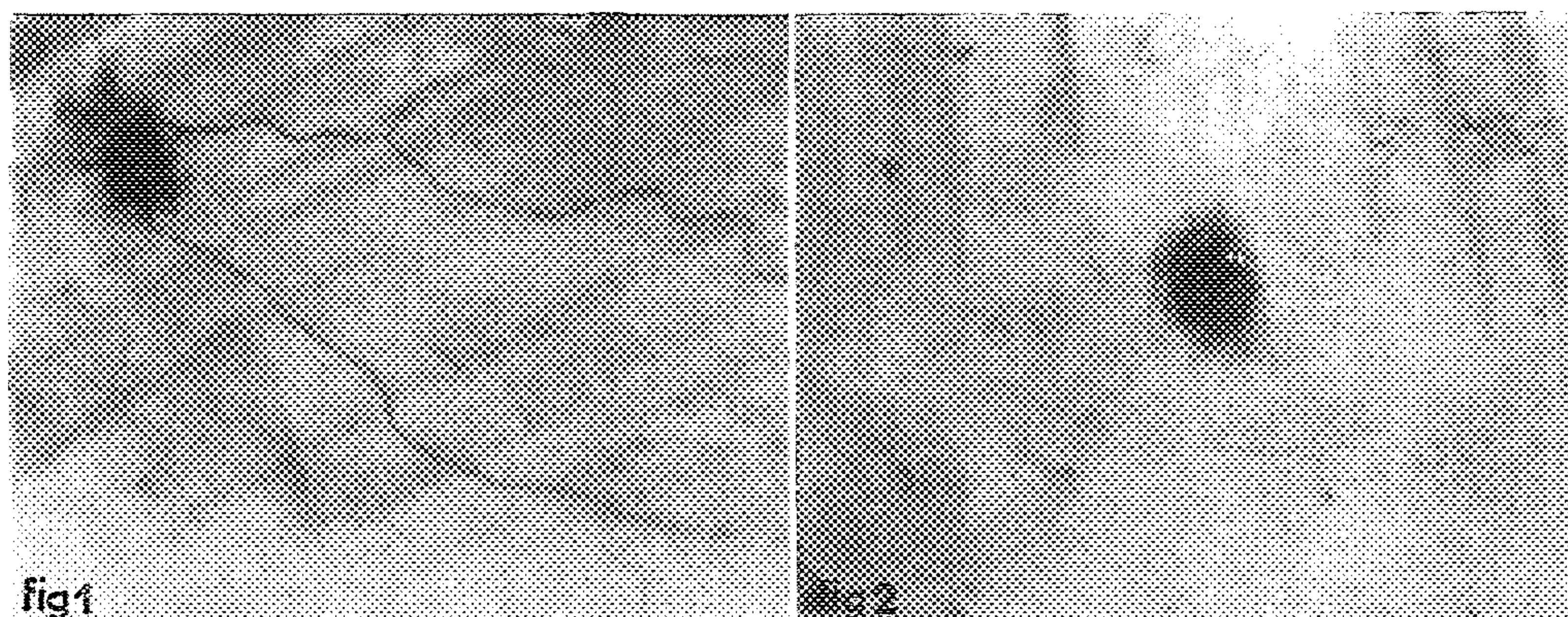
La migration de *M. mycoïdes* est démontrée par une technique que nous

avons conçue. Nous injectons 4 à 5/10e de millilitre de culture de la souche T 3 rigoureusement dans le derme au niveau de la 7e côte d'un bovin. Puis, 15 à 20 mn après l'inoculation, nous pratiquons l'exérèse du ganglion précrural satellite.

Le ganglion est broyé en sérum physiologique. Cette suspension est d'abord ensemencée en milieu tryptosé additionné de 10 % de sérum, puis inoculée à raison de 1 ml par voie sous-cutanée, à deux bovins réceptifs, après un séjour de 24 h au réfrigérateur.

RÉSULTATS. — 1. *Lymphangiographie.* — *a. Intra-dermique.* — La fixation vitale ou atrophagocytose révèle un réseau dermique dense (*fig.* 1).

L'examen histologique met en évidence un réseau superficiel papillaire constitué par de petites et moyennes fentes lymphatiques, se continuant à la limite du derme papillaire, par des canalicules nettement déterminés,



qui traversent obliquement le derme planiforme et tendiniforme pour former finalement un réseau sous-dermique de vaisseaux plus importants.

Macroscopiquement, au point d'injection, sur la face interne du tégument, on note la présence d'une tache ramifiée, aranéiforme, très localisée, conséquence de la diffusion lacunaire du colorant et surtout de son drainage par le réseau sous-dermique. Des canaux lymphatiques, anastomosés entre eux, dont les valvules sont visualisées par la substance traceuse, partent de cette zone, puis se réunissent en un, deux, parfois trois gros vaisseaux. Ces derniers cheminant à la limite du derme et de l'hypoderme pour rejoindre le ganglion satellite (ganglion précural), dont le hile est déjà fortement imprégné de colorant.

b. Sous-cutané. Après injection sous-cutanée effectuée suivant la technique préconisée, aucun drainage n'est constaté, contrairement à ce qui est observé après injection intra-dermique. La tache apparaît plus contrastée, plus régulière et bien délimitée (*fig.* 2).

L'irrigation lymphatique du conjonctif lâche de cette région est donc inexistante ou peu importante sur les bovins exempts de lésions récentes ou anciennes ayant perturbé l'intégrité du réseau lymphatique.

2. *Lymphotropisme et migration de* M. mycoïdes. — Apparemment, le micro-organisme a le même comportement que le colorant; son lymphotropisme semble donc exclusif.

La migration s'effectue, également, en moins de 15 mn, et sa présence au niveau du ganglion est révélée par trois tests différents :

— l'adénoculture *in vitro* est positive;

— l'inoculation de la suspension ganglionnaire aux animaux réceptifs provoque une réaction locale classique (l'injection symétrique d'une suspension de ganglion normal est sans effet);

— un phénomène de Willems se développe dans les délais normaux sur l'animal d'expérience, non au point d'inoculation, mais au niveau de la plaie opératoire, point d'aboutissement des lymphatiques.

En conclusion, nous avons démontré l'existence chez les bovins de l'Ouest-Africain d'un réseau lymphatique dermique très dense, et confirmé une nouvelle fois (4) le lymphotropisme de *M. mycoïdes*. La coexistence de ces deux facteurs favorise la migration très rapide du micro-organisme vers les ganglions satellites où il est bloqué, et détermine l'innocuité constatée des inoculations virulentes.

Au contraire, l'absence presque totale d'irrigation lymphatique du tissu conjonctif lâche, en facilitant la culture *in situ* de l'agent pathogène, assure le développement de la réaction locale willemsienne. Ce phénomène se produit, donc, chaque fois que *M. mycoïdes* n'est pas ou n'est plus draîné par le réseau lymphatique superficiel.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) P. Mornet, J. Orue et L. Diagne, *Bull. Serv. Elev. Ind. ani.*, 2, 1949, p. 2.

(2) J. Orue et G. Memery, *Rev. Elev. Méd. Vét. Pays trop.*, 1960 (sous presse).

(3) S. Hudack et P. D. Mc Master, *J. Exp. Méd.*, 57, 1933, p. 751.

(4) J. Orue, G. Mémery et G. Thiery, *Le lymphotropisme de* M. mycoïdes. *Son incidence sur l'immunisation et la pathogénie de la péripneumonie contagieuse bovine*, 1960 (sous presse).

(*Laboratoire central de l'élevage « Georges Curasson », Dakar.*)

ENTOMOLOGIE MÉDICALE. — *Analyse statistique de deux méthodes de recherche des sporozoïtes dans les glandes salivaires des* Anopheles. Note (*) de M. **Jean-Paul Adam**, Mme **Hélène Bailly-Choumara** et M. **Jacques Hamon**, présentée par M. Émile Roubaud.

La recherche des sporozoïtes à l'état frais, non coloré, dans les glandes salivaires d'*Anopheles gambiæ* infectés de paludisme s'est montrée techniquement supérieure à la recherche après coloration, d'après l'analyse statistique.

Au cours de la saison des pluies 1959, nous avons profité de l'extrême abondance de *Anopheles gambiæ* Giles dans les deux villages traités à la dieldrine de la zone pilote de Bobo-Dioulasso, pour vérifier si la technique de recherche des sporozoïtes, après coloration, donnait des résultats identiques à ceux de la recherche à l'état frais.

Chaque série de captures était divisée en deux lots d'importance égale. Pour les anophèles du premier lot, les glandes salivaires étaient, aussitôt après l'extraction, placées entre lame et lamelle dans une petite goutte de sérum physiologique et la recherche des sporozoïtes était faite, sous le microscope, à un grossissement de 200 diamètres, d'abord sur les glandes intactes, puis après écrasement ménagé. Pour les anophèles du second lot, les glandes salivaires étaient dilacérées dans une petite goutte de sérum physiologique; la dilacération, une fois séchée à l'air libre, était fixée à l'alcool méthylique puis colorée au Giemsa rapide et la recherche des sporozoïtes faite sous le microscope, à l'immersion, en utilisant un grossissement de 420 diamètres.

Les résultats bruts (tableau I) montrent une tendance générale à l'augmentation des cas positifs avec l'emploi de la technique de recherche des sporozoïtes à l'état frais, l'indice sporozoïtique moyen étant de 3,05 lorsqu'on recherche les sporozoïtes à l'état frais et de 1,75 seulement lorsqu'on les recherche après coloration.

Pour l'étude statistique des résultats, chaque série complète d'examens a été divisée en groupes à peu près de même importance, en suivant l'ordre chronologique et l'indice sporozoïtique a été calculé pour chacun de ces groupes. Les mêmes dates de groupement ont été employées dans les deux séries (tableau II). L'écart-type a été alors calculé sur le rapport des indices sporozoïtiques de chacun des groupements, ce qui élimine les variations d'indices sporozoïtiques d'un groupement à l'autre, dues, non à la technique d'examen mais aux variations naturelles des indices dans la nature.

Nous n'entrerons pas dans le détail des opérations mathématiques qui dépassent le cadre de cette étude, et indiquerons seulement les résultats : le rapport entre l'indice sporozoïtique après coloration et l'indice sporozoïtique à l'état frais est de $1,75/3,05 = 0,574$ et l'écart-type de ce rapport,

est de 0,137. L'intervalle de confiance à 95 % de ce rapport est donc 0,300 — 0,848.

TABLEAU I.

Résultats comparés détaillés des examens des glandes salivaires à l'état frais et à l'état coloré.

Village de capture.	Date de capture.	Examens à l'état frais. Nombre de femelles disséquées.	Femelles avec sporozoïtes.	Examens après coloration. Nombre de femelles disséquées.	Femelles avec sporozoïtes.
Borodougou	28 juill. 1958	96	7	100	5
Pala	30 » »	38	3	40	1
Pala	1 août 1958	64	8	59	3
	4 » »	40	4	55	2
Borodougou	6 » »	76	4	78	4
Pala	8 » »	35	1	36	2
	13 » »	74	0	71	1
	18 » »	178	0	123	1
	22 » »	102	1	85	1
Borogoudou	1 sept. 1958	133	4	128	2
Pala	3 » »	309	0	155	0
Borodougou	5 » »	215	6	101	0
Pala	8 » »	150	4	215	1
Borodougou	10 » »	175	1	199	0
Pala	17 » »	117	6	65	0
Borodougou	19 » »	142	3	147	2
Pala	22 » »	89	6	146	5
Borodougou	24 » »	63	6	257	6
TOTAL		2 096	64	2 060	36
Indices sporozoïtiques		3,05		1,75	

TABLEAU II.

Groupements chronologiques utilisés pour l'étude statistique.

Dates.	Examens à l'état frais. Nombre d'examens.	Nombre de cas positifs.	Pourcent. de cas positifs.	Examens après coloration. Nombre d'examens.	Nombre de cas positifs.	Pourcent. de cas positifs.
28 juillet-6 août	314	26	8,28	332	15	4,52
8 août-18 août	287	1	0,35	230	4	1,74
22 août-1er septembre	235	5	2,13	213	3	1,41
3 septembre	309	0	0	155	0	0
5 septembre-8 septembre	365	10	2,74	316	1	0,32
10 » 17 »	292	7	2,40	264	0	0
19 » 24 »	294	15	5,10	550	13	2,36
TOTAL	2 096	64	3,05	2 060	36	1,75

Il est ainsi démontré que, de toutes façons, la recherche des sporozoïtes après coloration, donne des indices sporozoïtiques plus faibles que la recherche à l'état frais, l'écart étant statistiquement significatif.

Les expériences de coloration de sporozoïtes, d'abord repérés par examen à l'état frais, montrent d'ailleurs que si les infections massives se retrouvent toujours après coloration, par contre une grande partie des infections faibles disparaît lors des opérations de fixation, coloration et lavage des dilacérations séchées. Il est donc probable que dans le travail en série il en est de même, l'écart entre les résultats des deux méthodes étant principalement dû à la disparition des infections faibles.

Il faut aussi porter au crédit de l'examen à l'état frais deux autres avantages importants. Il permet, en effet, le contrôle constant, par le microscopiste, de la qualité du travail de dissection. Les dissections ne renfermant pas de glandes ou n'en contenant qu'un fragment insuffisant sont systématiquement écartées, alors qu'elles seraient comptabilisées comme négatives dans l'examen après coloration, où le contrôle de qualité n'est pas, dans la pratique, exercé de façon constante. Le second avantage est le gain considérable de temps que procure l'examen direct. En effet, dissection et examen au microscope ne demandent, à une équipe de deux hommes bien entraînés, que 2 mn, alors que l'ensemble des opérations dissection-fixation-coloration-examen requiert, au minimum, 13 mn, mais permet, en revanche, une répartition plus souple du travail.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) STEPHENS, *Bull. Ent. Res.*, 2, 1911, p. 1-8.

(Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer et Section Entomologie du Centre Muraz, Bobo-Dioulasso, Haute-Volta.)

CANCÉROLOGIE. — *Mise en évidence de substances favorables à la prolifération de cellules cancéreuses dans le rein embryonnaire du Poulet.* Note (*) de M. **Étienne Wolff** et Mme **Émilienne Wolff**, présentée par M. Robert Courrier.

Si l'on dispose des cellules tumorales humaines HeLa ou KB sur une membrane qui les sépare d'explants de mésonéphros cultivés *in vitro*, ces cellules se multiplient très activement, en particulier au contact de la membrane, démontrant le passage de substances nutritives ou stimulatrices de l'organe embryonnaire aux amas tumoraux.

Nos recherches antérieures, en collaboration avec N. Schneider [1], ont montré qu'on peut cultiver des cellules cancéreuses de Souris sur des organes embryonnaires de Poulet. Nous avons étendu ces résultats à des souches cancéreuses humaines [2], entretenues en culture dans de nombreux laboratoires (HeLa, KB, Osgood, Fogh). A partir de telles souches, nous prélevons des cellules tumorales et nous les associons à des organes embryonnaires. Le mésonéphros s'est révélé un organe particulièrement favorable à la prolifération des différentes souches éprouvées. Dans de telles conditions, on peut les cultiver longuement, au cours de nombreux repiquages. L'organe qu'elles parasitent leur fournit seul les aliments nécessaires à la prolifération, car le milieu sur lequel se développe le mésonéphros leur est défavorable.

Pourquoi un organe embryonnaire comme le ménonéphros est-il particulièrement propice à la prolifération cancéreuse ? Deux hypothèses peuvent être envisagées. La structure de cet organe, sa trame conjonctive, ses lacunes, peuvent être favorables à la migration des cellules tumorales. C'est l'hypothèse physique. On peut penser d'autre part que celles-ci trouvent dans les interstices des tissus ou dans les cellules mêmes de l'organe des substances favorables à leur nutrition. C'est l'hypothèse chimique. Des expériences où nous utilisions des extraits de mésonéphros nous ont apporté des indications préalables, mais non décisives.

Nous apportons aujourd'hui la démonstration de cette deuxième hypothèse. Des explants de mésonéphros sont disposés sur la membrane vitelline d'un œuf de poule, suivant la technique exposée par l'un de nous [3]. Le milieu de culture sur lequel elle repose est constitué de 6 parties de gélose, 3 de jus d'embryon de poulet et 3 de sérum de cheval. La membrane est alors rabattue sur les explants, qui sont ainsi complètement enveloppés par elle. Sur l'étage supérieur de la membrane vitelline, on dispose alors un petit amas de cellules cancéreuses, provenant des souches d'épithéliomas humains HeLA ou KB. On rabat une seconde fois l'extrémité libre de la membrane vitelline, de sorte que les morceaux de mésonéphros et les cellules tumorales se trouvent dans deux replis superposés de la membrane. Il n'y a aucun contact direct entre les deux catégories de

cellules; les échanges ne peuvent avoir lieu qu'à travers la membrane ou par le liquide qui passe le long de ses bords.

Après 2 à 5 jours, on voit, à l'aspect macroscopique, les amas de cellules cancéreuses s'étendre et s'épaissir considérablement. Les coupes histologiques faites entre le 5e et le 15e jour de culture montrent une prolifération remarquable des cellules cancéreuses, qui forment de grands amas lenticulaires. Les cellules se disposent en une sorte de tissu palissadique sur les deux parois et dans les anfractuosités de la membrane vitelline. Les mitoses sont particulièrement abondantes sur la paroi qui sépare les cellules cancéreuses du mésonéphros et sur les bords de l'explant. Les deux souches HeLa et KB se comportent de la même manière.

Les cellules HeLa et KB introduites dans un pli d'une membrane vitelline disposée directement sur le milieu de culture, sans interposition de mésonéphros, ne se multiplient pas et périclitent rapidement. Ainsi les cellules tumorales ne peuvent se nourrir *directement* des substances nutritives présentes dans le milieu de culture ou dans la membrane.

On peut donc affirmer qu'il passe du mésonéphros aux cellules cancéreuses, par diffusion à travers la membrane, des substances qui permettent ou favorisent la prolifération tumorale. On ne peut encore décider si ces substances sont des substances nutritives banales ou des stimulants spécifiques.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) ÉT. WOLFF et N. SCHNEIDER, *Arch. Anat. Micr. Morph. exp.*, 46, 1957, p. 173-197.

(2) ÉT. WOLFF et ÉM. WOLFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1116; *Rev. fr. Et. clinic. et biol.*, 2, 1958, p. 945-951; *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1898.

(3) ÉT. WOLFF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national d'histoire et de philosophie des sciences, la délégation française à l'Assemblée générale de la division de **Philosophie des sciences** de l'**Union internationale d'Histoire et de Philosophie des sciences**, qui aura lieu à Stanford, Californie, du 24 août au 2 septembre 1960, est ainsi composée :

M. **Jean-Louis Destouches**, Mme **Paulette Février**, M. **Daniel Lacombe**.

La Section de Chimie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Paul Lebeau* :

En première ligne............... M. **Georges Champetier**.

En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*............ MM. **Alain Horeau**. **Maurice-Marie Janot**. **Paul Laffitte**. **Charles Prévost**. **Jean Roche**.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 5 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1960.

(*Suite.*)

Training in radiological health and safety. Report of the Committee appointed by the United Kingdom atomic energy authority. London, Her Majesty's stationery Office, 1960; 1 fasc. 24 cm.

National food irradiation research program. *Hearings before the joint committee on atomic energy congress of the United states.* Eighty-sixth congress second session. January 14 and 15, 1960. Part I, Washington, Government Printing Office, 1960; 1 vol. 23 cm.

Gergonne, fondateur des Annales de mathématiques, par LAURA GUGGENBUHL. Extrait des *Actes du Congrès de Caen* 1955, 74e Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences; 1 tirage 24,5 cm et 1 tirage à part en langue anglaise 26 cm.

Note on the Gergonne point of a triangle, by LAURA GUGGENBUHL, in *American mathematical monthly,* vol. LXIV, n° 3, 1957; 1 page 25,5 cm.

International congress of mathematicians, Edinburgh, 1958, by LAURA GUGGENBUHL, in *The mathematics Teacher*, vol. LII, n° 3, 1959; 1 fasc. 25 cm.

Beagle letters. Extracts from letters addressed to professor Henslow by C. Darwin, Esq. read at a meeting of the Cambridge Philosophical Society 16 november 1835. Privately Printed, 1960; 1 fasc. 21,5 cm.

Radioisotopes in science and industry. A special report of the United states Atomic energy Commission, January 1960. Los Angeleos; 1 fasc. 21,5 cm.

Afrique équatoriale. Haut-Commissariat de la République. N° 11. *Bulletin de la direction des mines et de la géologie,* 1959; 1 vol. 27 cm.

Université de Grenoble. École d'été de physique théorique. Les Houches. *La théorie des gaz neutres et ionisés. Le problème des n corps à température non nulle.* Paris, Hermann, 1960; 1 vol. 25 cm.

Académie des sciences d'Estonie R. S. S. *Matériaux pour la VIIe délibération sur la luminescence* (*Cristallophosphore*). Moscou, 25 juin-3 juillet 1958 r. Tartu, 1959; 1 vol. 23 cm.

Cours de cinématique, par RENÉ GARNIER. T. I. *Cinématique du point et du solide. Composition des mouvements.* Quatrième édition, revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 24 cm.

Rapport sur le développement dans la R. P. R. de la théorie algébrique des mécanismes automatiques, par GR. MOISIL. Extras din *Analele Universitatii C. I. Parhon Bucuresti,* seria *Acta Logica* n^{r} 1-1959. Bucuresti, Editura Stiintifica; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Arnaud Denjoy).

Academia Republicii populare romîne. Stiinta si tehnica. 14. *Teoria algebrica a mecanismelor automate*, par GR. MOISIL. Bucuresti, Editura Tehnica, 1959; 1 vol. 21 cm (présenté par M. Arnaud Denjoy).

Électrochimie théorique, par EUGÈNE DARMOIS et GENEVIÈVE DARMOIS. Préface par M. GUSTAVE RIBAUD. Paris, Masson, 1960; 1 vol. 21,5 cm (présenté par M. Gustave Ribaud).

Séismométrie théorique, par S. DUCLAUX, in *Mémorial des Sciences physiques*, fasc. LXIV. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Mécanique non linéaire. Les oscillateurs à régimes quasi sinusoïdaux, par AUGUSTIN BLAQUIÈRE, in *Mémorial des sciences mathématiques*, fasc. CXLI. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Collection de *Monographies de chimie organique*. Compléments au *Traité de chimie organique*. III. *Chromatographie en chimie organique et biologique*, par EDGAR LEDERER. Vol. II. *Applications en chimie biologique*. Paris, Masson, 1960; 1 vol. 25,5 cm.

Jean Cabannes 1885-1959, par ALFRED KASTLER. Paris, Masson, 1960; 1 fasc. 23 cm.

Centre international de synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, t. XII, nº 4, 1959 : *Inventaire de la correspondance et des papiers de Réaumur conservés aux Archives de l'Académie des sciences de Paris*, par JEAN TORLAIS. Paris, Presses universitaires de France; 1 fasc. 24 cm.

Association scientifique des pays de l'Océan indien (P. I. O. S. A.). *Répertoire des principales organisations scientifiques de l'Océan indien*. I. *Ceylan*. Tananarive, Imprimerie officielle, 1960; 1 fasc. 23,5 cm.

Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor nº 209 : *Physio-pathologie de l'altitude. Bibliographie*, par J. RIVOLIER et P. BIGET. Extrait de *Expéditions françaises à l'Himalaya. Aspect médical*. Paris, Hermann, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Id. nº 210. *Abaque pour sondages électriques sur glace*, par LOUIS CAGNIARD. *Premier essai de mesure électrique d'épaisseur d'un glacier*, par C. QUEILLE-LEFÈVRE, BAUER et GIRARD. Extrait de : *Annales de géophysique*, t. 15, nº 4, 1959; 1 fasc. 27 cm.

THE CIBA FOUNDATION *for The promotion of international Co-operation in Medical and Chemical research. Report for* 1959; London, 1960; 1 fasc. 21 cm.

Public Availability of Reports. Abstracted in nuclear science Abstracts. Book 1 and 2. Tid-4000 (5th Edition). Washington, United states Atomic Energy Commission. Technical information service, 1960; 2 vol. 26,5 cm.

Agua y Energia electrica empresa del estado. Departamento de recursos hidricos. Publicacion nº 2. *Hydrogeologia de la region de Puerto deseado*, por NICOLAS KONZEWITSCH. Buenos-Aires, 1959; 1 vol. 28,5 cm.

Arkiv för Kemi. Band 15, nr 44 : *Stereochemical studies on arylsubstituted carboxylic acids with special reference to the relationship between the optical rotatory dispersion and configuration*, by BERNDT SJÖBERG. Thèse. Band 16, nr 8 : *A flash photolysis study of fluorescein*, by LARS LINDQVIST. Thèse. Stockholm, Almqvist and Wiksell, 1960; 2 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JUIN 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue le 15 juin 1960, de M. **Marcel Dehalu**, Correspondant pour les sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Albert Pérard**.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée

— de la Cérémonie organisée par la **Société d'Anthropologie de Paris**, le 29 juillet 1960, à l'occasion du centième anniversaire de sa fondation par Paul Broca;

— du Congrès annuel de la **Fédération des Sociétés allemandes de physique**, qui se tiendra à Wiesbaden, du 17 au 21 octobre 1960.

M. **Pierre Tardi** fait hommage du Tome 20, publié par lui, des *Travaux de l'Association internationale de géodésie : Rapports généraux et rapports nationaux établis à l'occasion de la onzième Assemblée générale. Toronto, 3-14 septembre* 1957. Fascicule I : *Triangulations.* Fascicule II : *Nivellements de précision.* Fascicule III : *Astronomie géodésique.*

M. **Louis Fage** présentant à l'Académie l'Ouvrage de M. Claude Delamare-Deboutteville sur la *Biologie des eaux souterraines littorales et continentales*, auquel il a collaboré s'exprime en ces termes : Le problème étudié dans cet Ouvrage est celui de la jonction des continents à la mer du point de vue de la biologie souterraine. Dans cette zone frontière s'interpénètrent en effet la faune interstitielle des sédiments littoraux marins et celle des nappes continentales d'eau douce. Quelles sont les conditions de milieu, les adaptations physiologiques nécessaires qui permettent ces échanges, quelle est leur importance ? Telles sont les

questions auxquelles répond M. Delamare avec la maîtrise que lui assurent ses recherches personnelles longuement poursuivies sur de nombreux rivages tant en France qu'à l'Étranger.

M. **Robert Courrier** fait hommage, de la part de Sir **Gavin de Beer**, de la seconde partie de l'ouvrage de celui-ci intitulé : *Darwin's notebooks on transmutation of species.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Sur le calcul du coefficient diamagnétique des atomes libres*, par Clément Courty.

2° René Fric. *Contribution à l'étude de l'évolution des idées de Lavoisier sur la nature de l'air et sur la calcination des métaux.* — *Une lettre de Guettard à Monnet au sujet des prismes basaltiques.*

3° *Ciba Foundation colloquia on endocrinology.* Volume 13. *Human pituitary hormones.* In honour of Professor B. A. Houssay.

4° United Kingdom Atomic energy authority. *Glossary of atomic terms.*

5° *The radiochemical Centre, Amersham, Buckinghamshire.*

6° Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti. Klinička Rentgenologija. *Kosti i zglobovi*, par Milan Smokvina.

7° Id. Željko Marković. *O dvjestagodišnjici Boškovićeve Philosophiæ naturalis Theoria.*

8° Institut de recherches scientifiques du Cameroun. *Recherches et études camerounaises*, n° 1.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Chimie, en remplacement de M. *Paul Lebeau*, décédé.

Le nombre des votants étant 60, le scrutin donne les résultats suivants :

M. Georges Champetier	obtient......	32	suffrages
M. Maurice-Marie Janot	»	12	»
M. Paul Laffitte	»	9	»
M. Charles Prévost	»	4	»
M. Alain Horeau	»	3	»

M. **Georges Champetier**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

M. **Jean Lecomte** est délégué aux Cérémonies qui auront lieu à Londres, du 18 au 26 juillet 1960, à l'occasion du 300e anniversaire de la fondation de la **Royal Society**, les membres de la délégation précédemment formée étant empêchés.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Stimulation de l'hypertrophie hépatique compensatrice chez le Rat blanc par adjonction d'indol au régime alimentaire.* Note de MM. **Léon Binet**, **François Bourlière** et **Robert Molimard.**

Chez le Rat blanc, l'adjonction d'indol à un régime alimentaire largement équilibré augmente l'hypertrophie hépatique compensatrice mesurée 14 jours après une hépatectomie des deux tiers.

Une des premières manifestations visibles de l'hypertrophie qui siège dans le lobe restant après ablation des deux tiers de la masse hépatique du Rat est une stéatose massive.

On conçoit que les substances lipotropes aient été largement expérimentées quant à leur action sur cette stéatose, et éventuellement sur le processus de développement compensateur lui-même.

Nous avons montré dans un précédent article ([2]) que la choline exerçait une faible action inhibitrice sur l'hypertrophie compensatrice du foie du rat, telle qu'on peut l'apprécier au 14e jour suivant l'hépatectomie partielle.

Gershbein ([3]) avait montré que la *d-l*-éthionine, antimétabolite de la méthionine, exerçait une action inhibitrice sur la régénération. Mais cette inhibition était prévenue par la méthionine seule, et non par la choline, ce qui semble exclure que la *d-l*-éthionine agisse comme « antilipotrope » dans ce cas particulier. La méthionine, d'autre part, semble n'avoir aucun effet, ni sur la stéatose, ni sur la régénération [Amistani et coll. ([1])].

A la suite des travaux menés dans notre Laboratoire par G. Wellers ([4]), ([5]), ([6]), il semble bien acquis que les processus de sulfoconjugaison de l'indol se font grâce aux acides aminés soufrés. La croissance de rats qui reçoivent une ration juste suffisante de méthionine est bloquée si on leur donne à ingérer de l'indol, et ne reprend que par adjonction au régime d'acides aminés soufrés.

Ceci tend à prouver que la glycuroconjugaison de l'indol est incapable de suppléer entièrement à la sulfoconjugaison, et qu'il est ainsi parfaitement possible de déterminer une carence fonctionnelle en méthionine grâce à l'indol, en dehors de toute action antimétabolique.

Nous avons donc voulu voir ce qu'il adviendrait de l'hypertrophie hépatique compensatrice si les rats étaient soumis à un régime comportant de fortes doses d'indol.

Matériel et méthodes. — L'hépatectomie partielle était réalisée pour tous les rats au cours de la même séance. Sous anesthésie à l'éther, les lobes médian et gauche du foie étaient excisés après ligature en bloc de leurs pédicules au catgut. 10 000 unités de pénicilline étaient laissés dans le péritoine avant fermeture.

Les lobes excisés étaient séchés de leur sang par expression douce à l'aide de papier filtre, puis pesés dans des boîtes tarées rodées, enfin desséchés à l'étuve à 100° C pendant 5 jours pour détermination du poids sec.

Le sacrifice avait lieu par décapitation 14 jours plus tard. Le lobe droit hypertrophié était alors prélevé, et son poids sec déterminé de la même façon.

Nous avons exprimé l'hypertrophie compensatrice sous forme de pourcentage, par le rapport du poids du foie retrouvé au jour du sacrifice et du poids idéal qu'on aurait dû retrouver à cette date, compte tenu du poids de l'animal et du poids des lobes excisés.

La formule que nous avons utilisée dérive d'une étude statistique du rapport pondéral des lobes hépatiques dans notre souche, qui nous a montré que le poids total du foie était égal à 1,53 fois le poids des lobes médian et gauche réunis.

Nous nous sommes servis dans les calculs du poids sec des lobes hépatiques.

$$\text{H}\,\% = \frac{\text{Poids du foie au sacrifice} \times 100}{\text{Poids des lobes excisés} \times 1,53} \times \frac{\text{Poids du rat à l'intervention}}{\text{Poids du rat au sacrifice}}.$$

On doit remarquer que, d'après cette notation, l'absence d'hypertrophie est exprimée par H % = 34,64 %, rapport du poids du lobe droit au poids hépatique total.

Pour chaque série d'animaux, nous avons fait suivre le taux de l'hypertrophie compensatrice de la déviation standard de la moyenne :

$$\sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

Nous avons utilisé pour cette expérience 17 rats mâles de souche Wistar-Commentry, provenant de l'élevage du Laboratoire, âgés de trois mois et demi et pesant en moyenne 250 g. Ils ont été gardés à + 22° C pendant la durée de l'expérience et recevaient *ad libitum* de l'eau de robinet comme boisson.

Ces rats ont été séparés par tirage au sort après l'intervention en deux groupes :

le premier, de neuf rats témoins qui recevaient *ad libitum* le régime alimentaire du laboratoire, fait de biscuits standard équilibrés;

le second, de huit rats, qui recevaient le même régime additionné de 250 mg d'indol pour 100 g de nourriture, préparé par imprégnation de la poudre de biscuits par une solution éthérée d'indol, suivie d'évaporation du solvant.

La consommation journalière de nourriture a été de 15 g par rat dans les deux groupes.

Résultats. — Pour les rats recevant le régime normal, l'hypertrophie compensatrice a été de

$$H\,\% = 71,78 \pm 0,81\,\%.$$

Pour les rats recevant le régime additionné d'indol, l'hypertrophie a été de

$$H\,\% = 78,08 \pm 2,46\,\%.$$

Cette différence est statistiquement significative ($p < 0,05$ par le test de t de Student).

La quantité de parenchyme néoformé (H %,34,64 %) a été de 17 % plus élevée chez les rats recevant de l'indol.

Discussion. — Même si l'indol a entraîné une consommation accrue de méthionine, il nous semble normal que nous n'ayons pas de résultats analogues à ceux obtenus par Gershbein avec la *d-l*-éthionine, car ce corps agit comme antimétabolite et non comme facteur de carence.

Nous ne pensons pas cependant que la teneur en indol de notre régime ait entraîné une véritable carence en méthionine. Avec des doses comparables d'indol, Wellers n'avait obtenu de carence que grâce à un régime à 6 % de caséine. Cependant, il est hors de doute qu'une grande partie de la méthionine a été déviée vers les mécanismes de sulfoconjugaison.

Il serait certes tentant de relier ces résultats avec ceux que nous avions obtenus avec la choline, en pensant qu'un déficit en méthionine a entraîné une baisse de synthèse de la choline, que nous avions vue douée d'une action inhibitrice sur l'hypertrophie compensatrice. Mais on ne peut envisager la sulfoconjugaison avec la méthionine qu'après qu'elle ait abandonné son radical méthyle. Il est peut-être possible cependant que la synthèse de la choline ait été quelque peu troublée devant une demande importante de sulfoconjugaison.

On peut, d'autre part, devant nos résultats invoquer l'action de l'indol sur le capital de l'organisme en homocystéine ou en cystéine, ou une toute autre action métabolique, sans pouvoir dans ces cas tenter de faire une synthèse.

Enfin, il est également possible que l'augmentation de travail demandée au foie ait fait se surajouter une hypertrophie fonctionnelle à une hypertrophie compensatrice. Mais on peut regretter qu'il n'y ait actuellement aucune donnée sur le mécanisme de l'hypertrophie fonctionnelle, et nous

devons donc considérer jusqu'à plus ample information une telle interprétation comme un subterfuge nosologique qui ne résoud rien.

Conclusion. — Faute d'arguments suffisants pour aboutir à une interprétation valable, nous devons nous borner à la simple constatation des faits, à savoir que l'adjonction d'indol au régime alimentaire augmente l'hypertrophie hépatique compensatrice mesurée 14 jours après une hépatectomie des deux tiers chez le Rat blanc.

(1) B. Amistani, L. Belli, C. Borelli et G. Ghiringhelli, *Arch. Sc. Med.*, 99, 1955, p. 143.

(2) L. Binet, J. Dry et R. Molimard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 782.

(3) L. L. Gershbein, *Amer. J. Physiol.*, 195, 1958, p. 670.

(4) G. Wellers, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 1341.

(5) G. Wellers, *J. Physiologie*, 47, 1955, p. 295.

(6) G. Wellers et G. Boëlle, *Arch. Internat. Physiol. Biochim.*, 68, 1960, p. 299.

(*Centre de Gérontologie Claude-Bernard*
et Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

MÉCANIQUE. — *Vérification expérimentale de la théorie héréditaire des déformations plastiques.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

Dans le cadre des essais ayant pour but le contrôle de la théorie héréditaire des déformations plastiques un problème se pose : à savoir de quelle manière se modifiera le diagramme des déformations élastiques (et donc des contraintes) lorsque la déformation totale ira croissant linéairement avec le temps.

Pour répondre à une telle question nous nous rapporterons à l'expression de la déformation plastique [1]

$$\bar{\varepsilon}(\mathrm{T}) = a_1 \omega y \frac{\mathrm{T}^2}{2} + a_2 \omega^2 y^2 \frac{\mathrm{T}^3}{3} + \ldots$$

que nous écrirons plus simplement sous la forme

$$\bar{\varepsilon} = \mathrm{K}_1 y + \mathrm{K}_2 y^2 + \mathrm{K}_3 y^3 + \ldots$$

étant

$$\mathrm{K}_1 = a_1 \omega \frac{\mathrm{T}^2}{2},$$

$$\mathrm{K}_2 = a_2 \omega^2 \frac{\mathrm{T}^3}{3},$$

$$\mathrm{K}_3 = a_3 \omega^3 \frac{\mathrm{T}^4}{4}.$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Pour chaque valeur de la vitesse de déformation totale (c'est-à-dire pour $\omega = \mathrm{Cte}$) les coefficients K sont proportionnels aux successives puissances de T et déterminent des diagrammes des $\bar{\varepsilon}$ dont la courbure devient de plus en plus marquée avec le temps.

On peut se faire une idée de l'allure du phénomène en se rapportant à un cas particulier; par exemple au cas que, dans une précédente occasion [2], nous avons traduit analytiquement par l'équation

$$\bar{\varepsilon} = \mathrm{K}_3 y^3 \qquad \left(\mathrm{K}_3 = \frac{1}{200}\right).$$

Soit $\mathrm{T} = 1$ la durée de cette expérience; et supposons qu'elle puisse s'arrêter à l'instant

$$\mathrm{T} = 0{,}8$$

ou bien se prolonger jusqu'à l'instant

$$\mathrm{T} = 1{,}2.$$

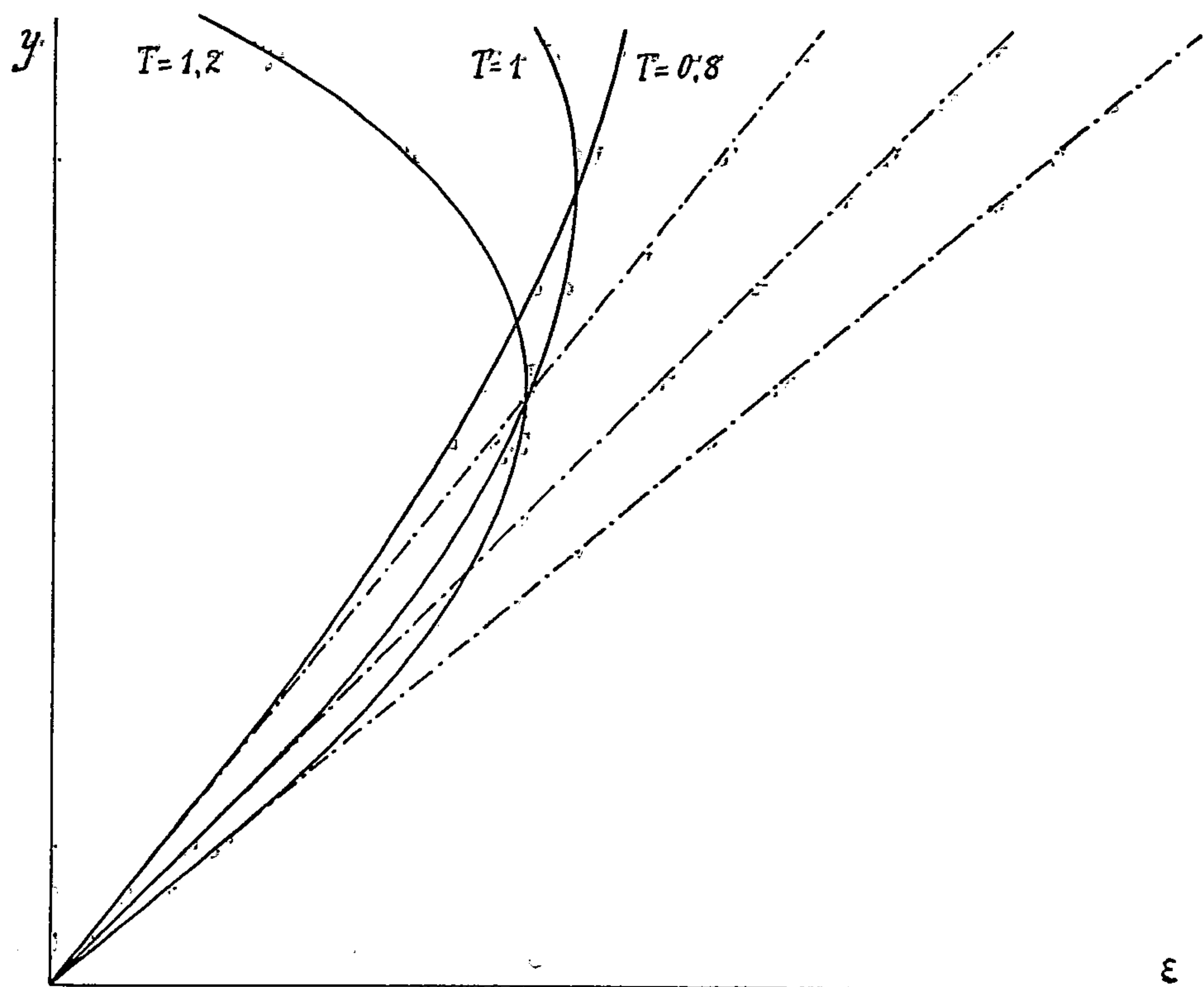
Dans le premier cas le coefficient K_3 prendra la valeur

$$\frac{1}{200}(0{,}8)^4 = \frac{1}{488}.$$

Dans le second :

$$\frac{1}{200}(1,2)^4 = \frac{1}{96}.$$

A ces valeurs correspondent les courbes représentées sur la figure. L'expérience — réalisée dans les Laboratoires de l'Institut Dynamométrique de Turin, utilisant le procédé déjà décrit (3), — nous a donné



des résultats que mes collaborateurs, MM. Bray et Distefano, documenteront dans une Note qui va paraître dans les *Atti* de l'Académie des Sciences de Turin.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) G. Colonnetti, *Pontificiæ Academiæ Scientiarum Scripta varia*, n° 19, 1960, p. 94.

(2) *Ibid.*, p. 94 et 98.

(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2489.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un ensemble indépendant de foncteurs primitifs pour le calcul propositionnel, lequel constitue son propre dual.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Church a démontré [1] que la disjonction conditionnée et les constantes logiques t, f forment un ensemble complet de foncteurs connectifs indépendants pour le calcul propositionnel et qu'on obtient la duale d'une formule de ce système en écrivant celle-ci à rebours et en changeant de place les constantes t, f. Deux autres ensembles complets de foncteurs connectifs indépendants ont été trouvés par l'auteur [2]; dans chaque cas on a obtenu la duale d'une formule en écrivant celle-ci à rebours. L'objet de cette Note est de démontrer que si

$$\text{GPQR} =_{\text{T}} \text{AAKPQKPNRKQNR}, \tag{1}$$

alors le calcul propositionnel à deux valeurs ayant comme foncteurs primitifs G, t et f est fonctionnellement saturé, les foncteurs primitifs sont indépendants et l'on obtient la duale d'une formule en changeant de place les constantes t, f. Ainsi, par exemple, si nous définissons les foncteurs A, K par

$$\text{APQ} =_{\text{df}} \text{GPQ}f, \qquad \text{KPQ} =_{\text{df}} \text{GPQ}t,$$

alors la duale de la formule Apq est Kpq.

Nous démontrons d'abord que le système est fonctionnellement saturé. Nous définissons le foncteur N par

$$\text{NP} =_{\text{df}} \text{G}ft\text{P}.$$

Puisque nous avons déjà défini le foncteur A il s'ensuit aussitôt que le système est fonctionnellement saturé. Nous aurions pu également donner la définition

$$\text{NP} =_{\text{df}} \text{G}tf\text{P},$$

de sorte que chacune de ces deux définitions de la négation soit la duale de l'autre.

Notons ensuite que

$$t =_{\text{T}} \text{N}f, \qquad f =_{\text{T}} \text{N}t$$

et que

$$\text{NGNPNQNR} =_{\text{T}} \text{NAAKNPNQKNPRKNQR} =_{\text{T}} \text{KKAPQAPNRAQNR} =_{\text{T}} \text{AAKPQKPNRKQNR}$$

(puisque chacune des deux dernières formules prend la valeur T si au moins deux des formules P, Q, NR prennent la valeur T, et seulement dans ce cas). Ainsi, si P′, Q′, R′ sont les duales de P, Q, R respectivement, la duale de GPQR est GP′Q′R′. Notre règle pour obtenir la duale d'une formule s'ensuit aussitôt.

Nous démontrons enfin que les foncteurs primitifs sont indépendants. Notons d'abord que l'indépendance de G s'établit sans difficulté aucune. Nous démontrons ensuite que si la formule P ne contient pas d'autres symboles que G et *f* alors elle prendra toujours la valeur F. Soit *n* le nombre de fois que le symbole G se rencontre dans P. Nous allons établir notre résultat en appliquant à *n* le principe de l'induction forte.

Si $n = 0$ alors P est *f* et le résultat s'ensuit aussitôt. Maintenant nous tenons le résultat comme établi pour tout nombre entier non négatif au-dessous de *n* et nous l'établissons pour *n*. Puisque nous avons maintenant $n \geqq 1$ il s'ensuit que P a la forme $GP_1P_2P_3$. En vertu de notre hypothèse d'induction, P_1 et P_2 prennent toujours la valeur F et le résultat s'ensuit aussitôt du tableau de valeurs pour le foncteur G. L'indépendance de la constante *t* s'ensuit aussitôt. Pour la constante *f*, la démonstration se fait de façon semblable.

Maintenant, par une méthode exactement pareille à celle dont on s'est servi pour démontrer le théorème correspondant [3] pour la disjonction conditionnée, nous pouvons démontrer que le foncteur G et les quantificateurs universel et existentiel forment un ensemble complet de foncteurs connectifs indépendants pour l'*Erweiterter Aussagenkalkül* à deux valeurs et qu'on obtient la duale d'une formule de ce système en changeant de place les quantificateurs universel et existentiel. Ainsi, par exemple, si l'on définit l'incompatibilité et la négation conjointe par

$$\mathrm{SPQ} =_{\mathrm{df}} \mathrm{G}\Sigma pp\mathrm{G}\Sigma pp\Pi pp\mathrm{PQ}, \qquad \mathrm{JPQ} =_{\mathrm{df}} \mathrm{G}\Pi pp\mathrm{G}\Pi pp\Sigma pp\mathrm{PQ}$$

respectivement, alors la duale de la formule S*pq* est J*pq*.

Si l'on préfère que la négation constitue sa propre duale, on peut remplacer le foncteur G par le foncteur H où

$$\mathrm{HPQR} =_{\mathrm{T}} \mathrm{AAKPNQKPRKNQR}.$$

Alors on peut définir l'implication et la négation par

$$\mathrm{CPQ} =_{\mathrm{df}} \mathrm{H}t\mathrm{PQ}, \qquad \mathrm{NP} =_{\mathrm{df}} \mathrm{CP}f$$

et la duale de HPQR par HR′Q′P′. Ainsi la duale de NP est NP′.

Si l'on remplace la notation de Łukasiewicz par celle de Hilbert, la formule HPQR étant remplacée par $\langle \mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C} \rangle$, on pourra obtenir la duale d'une formule en écrivant celle-ci à rebours et en changeant de place

les constantes t et f. Ainsi, par exemple, si l'on définit la conjonction et la disjonction par

$$\mathfrak{A} \,\&\, \mathfrak{B} =_{\mathrm{df}} \langle \mathfrak{A}, t, \mathfrak{B} \rangle, \qquad \mathfrak{A} \vee \mathfrak{B} =_{\mathrm{df}} \langle \mathfrak{B}, f, \mathfrak{A} \rangle,$$

la duale de la formule

$$(\mathrm{X} \,\&\, \overline{\mathrm{Y}}) \vee \overline{\mathrm{Y} \vee \overline{\mathrm{Z}}}$$

$$(\text{c'est-à-dire } \langle\langle t, \langle\langle t, \mathrm{Z}, f \rangle, f, \mathrm{Y} \rangle, f \rangle, f, \langle \mathrm{X}, t, \langle t, \mathrm{Y}, f \rangle\rangle\rangle),$$

est

$$(\mathrm{X} \vee \overline{\mathrm{Y}}) \,\&\, \overline{\mathrm{Y} \,\&\, \overline{\mathrm{Z}}}$$

$$(\text{c'est-à-dire } \langle\langle\langle t, \mathrm{Y}, f \rangle, f, \mathrm{X} \rangle, t, \langle t, \langle \mathrm{Y}, t, \langle t, \mathrm{Z}, f \rangle\rangle, f \rangle\rangle).$$

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) *Portugal. Math.*, 7, 1948, p. 87.

(2) *Math. Annalen*, 126, 1954, p. 144.

(3) *J. Symbol. Log.*, 18, 1953, p. 63.

ALGÈBRE. — *Représentation des algèbres polyadiques pour anneau.* Note (*) de M. LÉON LE BLANC, transmise par M. Gaston Julia.

Une description purement algébrique est donnée des algèbres polyadiques qui correspondent aux théories mathématiques qui sont des extensions de la théorie des anneaux commutatifs avec élément unité et de caractéristique infinie.

1. Dans cette Note nous utilisons la terminologie et les résultats établis dans trois Notes précédentes [1], [2], [3]. Soit Δ un anneau et soit (B, E) une égalité booléenne sur Δ. Nous dirons que (B, E) est une *égalité booléenne pour anneau* si (B, E) est compatible avec l'addition et la multiplication. Soit Φ l'espace (booléen) des relations d'équivalence sur Δ qui sont compatibles avec l'addition et la multiplication et soit ξ l'espace des idéaux de Δ dont la topologie est la topologie d'ensemble. Soit g une fonction de Φ sur ξ définie par

$$g(\varphi) = \{t:\ \ t \in \Delta,\ \varphi(t, \text{o}) = 1\}.$$

Alors g est un homéomorphisme de Φ sur ξ. Si (B, E) est une égalité booléenne pour anneau sur Δ et Ψ est l'espace dual de (B, E), alors $g(\Psi)$ est, par définition, l'*espace dual* d'idéaux de (B, E). Si Π est un sous-espace booléen non vide de ξ, alors l'*égalité Booléenne duale* (B, E) de Π est définie comme suit : B est l'algèbre duale de Π, et E est définie par

$$\text{E}(s, t) = \{\theta:\ \ \theta \in \Pi,\ s - t \in \theta\}$$

pour tout s, t dans Δ; (B, E) est alors une égalité booléenne pour anneau. Si η est un endomorphisme de Δ, on étend η à une transformation $\tilde{\eta}$ de ξ dans ξ par $\tilde{\eta}\theta = \eta^{-1}\theta$ pour tout idéal θ dans ξ. Pour tout endomorphisme η, $\tilde{\eta}$ est continue; nous dirons que η laisse un sous-ensemble Π de ξ *invariant* si $\tilde{\eta}\theta \in \Pi$ quand $\theta \in \Pi$.

THÉORÈME I. — *Soient* (B, E) *une égalité booléenne pour anneau sur* Δ, Π *l'espace dual d'idéaux de* (B, E), *et* G *le semi-groupe des endomorphismes sur* Δ *qui laissent* Π *invariant. Alors il existe un et un seul homomorphisme* S *de* G *dans le semi-groupe des endomorphismes de* B *tel que* $\text{S}(\eta)\text{E}(s, t) = \text{E}(\eta s, \eta t)$ *pour tout* η *dans* G *et tout* s, t *dans* Δ.

2. Une *algèbre de transformation pour anneau* est une algèbre de transformation (B, I, S, E) avec égalité E, localement finie de degré infini, munie de deux constantes distinguées $\bar{\text{o}}$ et $\bar{1}$, deux opérations binaires commutatives et associatives dénotées par $i + j$ et ij, une opération unaire dénotée par $-i$, et telle que, pour toute variable i, j et k dans I,

(R₁) $$i + \bar{\text{o}} = i,$$

(R₂) $$i + (-i) = \bar{\text{o}},$$

(R₃) $$i(j + k) = ij + ik,$$

(R₄) $$i.\bar{1} = i,$$

(R₅) $\text{E}(ni, \bar{\text{o}}) \leq \text{E}(i, \bar{\text{o}})$ pour tout entier posisif n, où $ni = i + \ldots + i$ (n fois).

L'algèbre B sera appelée une *algèbre polyadique pour anneau* si B est, de plus, une algèbre polyadique. Si B est une algèbre de transformation pour anneau, alors l'ensemble des termes de B sous les opérations $i + j$, ij et $-i$ forme un anneau. Soit Δ le sous-anneau engendré par I et $\bar{1}$ (ici, on identifie une variable i avec le terme induit par i).

THÉORÈME II. — *L'anneau* Δ *est (isomorphe à) l'anneau des polynomes sur l'anneau des entiers et avec indéterminés dans* I.

Pour le reste de cette Note, Δ dénotera l'anneau des polynomes sur l'anneau des entiers et avec indéterminés dans I. Le théorème précédent indique que si $t \in \Delta$, alors t agit comme un terme dans toute algèbre de transformation pour anneau. Si τ est une transformation sur I, alors τ possède une et une seule extension à un endomorphisme de Δ. Nous conservons le même symbole τ pour dénoter cet endomorphisme. Si $s \in \Delta$, K est un sous-ensemble de I et (s/K) est une fonction de I dans Δ définie par $(s/K)\, i = s$ si $i \in K$ et $(s/K)\, i = i$ si $i \notin K$, alors (s/K) possède une et une seule extension à un endomorphisme de Δ. Nous conservons le même symbole (s/K) pour dénoter cet endomorphisme.

3. Une algèbre de transformation pour anneau est dite *minimale* si elle ne contient pas de sous-algèbre propre qui est une algèbre de transformation pour anneau. La notion d'algèbre polyadique pour anneau minimale est définie d'une façon analogue. Si B est une algèbre de transformation pour anneau minimale, alors (B, E) est une égalité booléenne pour anneau sur Δ. L'*espace dual d'idéaux* de B est, par définition, l'espace dual d'idéaux de (B, E).

THÉORÈME III. — *Soit* B *une algèbre de transformation pour anneau minimale et soit* Π *l'espace dual d'idéaux de* B, *alors* Π *possède les propriétés suivantes :*

(3.1) *si* $\theta \in \Pi$, $i \in I$, $ni \in \theta$, *n entier* $\neq 0$, *alors* $ni \in \theta$;

(3.2) *si* τ *est une transformation sur* I, K *un sous-ensemble de* I *et* $s \in \Delta$, *alors* τ *et* (s/K) *laissent* Π *invariant. Inversement, si* Π *est un ensemble non-vide compact d'idéaux satisfaisant* (3.1) *et* (3.2), *alors il existe une et une seule algèbre de transformation pour anneau minimale dont l'espace dual d'idéaux est* Π.

Si B est l'algèbre de transformation pour anneau dont l'espace dual d'idéaux est l'espace Π de tous les idéaux satisfaisant (3.1), alors B est l'algèbre « libre », en ce sens que toute autre algèbre de transformation pour anneau minimale est un quotient de B. Si B est une algèbre de transformation pour anneau et si v est une valuation de B, alors v sera appelée *admissible* si v préserve les sommes existentielles de la forme $\sum(i, E(i, t)$ où $t \in \Delta$ et t est indépendant de i.

THÉORÈME IV. — *Soit* B *l'algèbre de transformation pour anneau libre. Si* V *est un ensemble de valuations admissibles de* B, *alors la complétion*

polyadique de B *par rapport à* V *est une algèbre polyadique pour anneau minimale. Inversement, si* A *est une algèbre polyadique pour anneau minimale, alors* A *est la complétion polyadique de* B *par rapport à un ensemble de valuations admissibles de* B. *Si* A *est la complétion polyadique par rapport à l'ensemble* V *de toutes les valuations admissibles de* B, *alors* A *est l'algèbre polyadique pour anneau libre.*

(*) Séance du 16 mai 1960.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3552.
(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3766.
(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3928.

TOPOLOGIE ALGÈBRIQUE. — *Sur le théorème de Hurewicz-Fadell.* Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. René Garnier.

Soit E un espace fibré de base B, de fibre F et de groupe structural G. Supposons que l'espace fibré principal E_G associé à E soit tel que sa restriction au $n^{\text{ième}}$ squelette de B soit un espace fibré trivial; alors on va construire des éléments

$$\xi_m \in H^m(B, H_{m-1}(G)), \qquad \text{où} \quad n+1 \leqq m \leqq 2n,$$

dont le premier ξ_{n+1} n'est autre que la classe fondamentale de E; ensuite on va voir comment ces classes déterminent la suite spectrale E_r, $r \leqq 2n$, de l'espace fibré E.

On va supposer que les coefficients sont pris dans un corps [1] pour simplifier, et qu'on désigne par $\overline{W}(G)$ l'espace classifiant du groupe G. L'hypothèse faite pour E_G montre que E_G est isomorphe à un espace fibré induit par une application

$$f: \quad B \to \overline{W}(G),$$

telle que $f_i(B_i) = s_0^i e_0$, $i \leqq n$; c'est-à-dire f applique le $n^{\text{ième}}$ squelette de B au point de base de $\overline{W}(G)$. Ceci entraîne que f est le composé d'une application

$$f': \quad B \to \overline{W}(G)^{[n]},$$

avec l'injection canonique de $\overline{W}(G)^{[n]}$ dans $\overline{W}(G)$, où $X^{[n]}$ désigne le $n^{\text{ième}}$ complexe d'Eilenberg de X qui est la fibre du $n^{\text{ième}}$ système de Postnikov $X^{(n)}$ de X :

$$e \to X^{[n]} \to X \to X^{(n)} \to e.$$

Or on a $\overline{W}(G)^{(n)} \cong \overline{W}(G^{(n-1)})$, donc $\overline{W}(G)^{[n]} \approx \overline{W}(G^{[n-1]})$, ce qui démontre que E_G est une extension de groupe structural d'un espace fibré de groupe $G^{[n-1]}$ défini par $f' : B \to \overline{W}(G^{[n-1]})$. D'autre part, comme l'espace fibré universel $W(G^{[n-1]})$ admet une base n-connexe, $\overline{W}(G^{[n-1]})$ et une fibre $(n-1)$-connexe, il existe ainsi les transgressions

$$g_m: \quad H_m(\overline{W}(G^{[n-1]})) \to H_{m-1}(G^{[n-1]}), \qquad \text{où} \quad n+1 \leqq m \leqq 2n.$$

Donc il existe un et un seul élément

$$\bar{g}_m \in H^m(\overline{W}(G^{[n-1]}); H_{m-1}(G^{[n-1]}))$$

qui correspond à g_m par le théorème des coefficients universels. Alors on a défini

$$\xi_m \in H^m(B; H_{m-1}(G)), \qquad \text{où} \quad n+1 \leqq m \leqq 2n$$

comme étant l'image de $\bar{g}_m$ par l'homomorphisme

$$H^m(\overline{W}(G^{[n-1]}), H_{m-1}(G^{[n-1]})) \to H^m(B, H_{m-1}(G))$$

induit par f' et l'homomorphisme $H_{m-1}(G^{[n-1]}) \to H_{m-1}(G)$ défini par l'injection de $G^{[n-1]}$ dans G.

Les classes ξ_m et l'homomorphisme

$$H_*(F) \otimes H_*(G) \to H_*(F)$$

induit par l'opération de G sur F, permettront de considérer l'homomorphisme défini par le cap-produit avec la classe ξ_m :

$$\xi_m \cap : \quad H_p(B, H_q(F)) \to H_{p-m}(B, H_{q+m-1}(F)).$$

Maintenant on va utiliser $\xi_m \cap \cdot$ pour construire deux sortes de sous-groupes $D^m_{p,q}$ et $R^m_{p,q}$ de $H_p(B, H_q(F))$:

1° $\alpha_0 \in D^m_{p,q}$, $n+2 \leq m \leq 2n$. Si et seulement s'il existe une suite

$$\alpha_i \in H_{p-i}(B, H_{q+i}(F)) \qquad (0 \leq i \leq m-n-2),$$

telle que

$$\xi_{m-i} \cap \alpha_0 + \xi_{m-i-1} \cap \alpha_1 + \ldots + \xi_{n+1} \cap \alpha_{m-i-(n+1)} = 0 \qquad [1 \leq i \leq m-(n+1)];$$

2° $\beta \in R^m_{p,q}$, $n+3 \leq m \leq 2n$, si et seulement s'il existe une suite

$$\beta_i \in H_{p+m-i-1}(B, H_{q-m+i+2}(F)) \qquad (0 \leq i \leq m-n-3)$$

telle que

$$\xi_{m-i} \cap \beta_0 + \xi_{m-i-1} \cap \beta_1 + \ldots + \xi_{n+1} \cap \beta_{m-i-(n+1)} = 0 \qquad [2 \leq i \leq m-(n+1)]$$

et que

$$\beta = \xi_{m-1} \cap \beta_0 + \xi_{m-2} \cap \beta_1 + \ldots + \xi_{n+2} \cap \beta_{m-n-3}.$$

De plus,

$$R^{n+2}_{p,q} = \operatorname{Im} \xi_{n+1} \cap H_{p+n+1}(B, H_{q-n}(F)).$$

Enfin on a la généralisation du théorème de Hurewicz-Fadell :

THÉORÈME. — *La suite spectrale* E_m, $m \leq 2n$, *de l'espace fibré* E *en fonction de l'homologie de la base et de la fibre sera donnée par*

$$E^{p,q}_2 = E^{p,q}_r \qquad (2 \leq r \leq n+1),$$

$$E^{p,q}_m = \frac{D^m_{p,q}}{R^m_{p,q}} \qquad (n+2 \leq m \leq 2n),$$

$$d_{n+1} = \xi_{n+1} \cap,$$

$$d_m \alpha_0 = \xi_m \cap \alpha_0 + \xi_{m-1} \cap \alpha_1 + \ldots + \xi_{n+2} \cap \alpha_{m-n-2}.$$

(1) Cette restriction peut être évitée; le détail sera donné plus tard.

(2) H. CARTAN, *Séminaire*, 1956-1957.

(3) E. FADELL et W. HUREWICZ, *Ann. Math.*, 68, n° 2, 1958.

(4) J. C. MOORE, *Symposium Inter. de Topologia Algebrica*, 1958.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Application de la méthode des effets élémentaires aux réseaux superposés.* Note (*) de M. **Jean Boscher**, présentée par M. Joseph Pérès.

La méthode des effets élémentaires fournit la solution de certains problèmes de conditions aux limites pour les équations aux dérivées partielles du second ordre résolues à l'aide de réseaux électriques [1]. Cette méthode permet de résoudre des problèmes analogues pour les équations aux dérivées partielles du quatrième ordre étudiées à l'aide de réseaux superposés.

En effet, dans un domaine (D) limité par un contour (C), soit une fonction $\Phi(x, y)$ régie par le système d'équations suivant :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial S}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(q\frac{\partial S}{\partial y}\right)=0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(m\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(n\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)=C(x, y)\,S(x, y), \tag{2}$$

m, n, p, q, C étant des fonctions connues de x et de y. On sait que la fonction Φ peut être déterminée à l'aide d'un ensemble de deux réseaux superposés.

Supposons constitués ces réseaux dont les résistances dépendent des valeurs des fonctions m, n, p, q et C. La détermination des effets élémentaires est alors la suivante.

Les nœuds du contour du réseau A (réseau de la fonction Φ) étant tous portés au potentiel zéro, on applique successivement en chaque nœud du contour du réseau B (réseau de la fonction S) un potentiel unité, les autres nœuds du contour de ce réseau étant au potentiel zéro. On mesure alors dans chaque cas les valeurs des dérivées normales sur les contours des réseaux A et B. Par exemple, pour un certain nœud I du contour du réseau B, porté au potentiel unité, on est conduit à imposer en chaque nœud J de ce contour un potentiel $[S]_{ij}$ tel que $[S]_{ij}=1$ pour $j=i$ et $[S]_{ij}=0$ pour $j\neq i$, et l'on mesure en chaque nœud J les dérivées normales correspondantes $[dS/dn]_{ij}$ et $[d\Phi/dn]_{ij}$.

On obtient ainsi deux tableaux des effets élémentaires des dérivées normales des fonctions S et Φ, la fonction Φ étant supposée nulle sur le contour (C). Or en général la fonction Φ n'est pas nulle au contour du domaine (D). On considère alors une fonction $\varphi(x, y)$ régie dans le même domaine (D) par l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(m\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(n\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)=0. \tag{3}$$

Au contour d'un réseau, dont les résistances dépendent des fonctions m et n, on impose successivement en chaque nœud un potentiel unité, les

autres nœuds étant au potentiel zéro. On mesure alors les effets élémentaires relatifs aux dérivées normales : pour le nœud I de (C) porté au potentiel unité on obtient ainsi la valeur de la dérivée normale élémentaire $[d\varphi/dn]_{ij}$ en chaque nœud J.

Ces différents tableaux d'effets élémentaires réalisés, considérons quelques cas de données aux limites.

a. Soit d'abord les données les plus classiques pour une fonction telle que Φ, c'est-à-dire : valeurs de la fonction Φ_i et de sa dérivée normale $(d\Phi/dn)_i$ connues en chaque nœud I du contour (C).

Si l'on retranche de la fonction Φ la fonction φ ayant les mêmes valeurs sur (C) que Φ ($\varphi_i = \Phi_i$), on obtient alors une fonction $\Psi(x, y)$ régie par les mêmes équations que la fonction Φ et devant satisfaire aux données aux limites suivantes :

$$\Psi_i = \Phi_i - \varphi_i = 0,$$
$$\left(\frac{d\Psi}{dn}\right)_i = \left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i - \left(\frac{d\varphi}{dn}\right)_i = \left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i - \Phi_j\left[\frac{d\varphi}{dn}\right]_{ji}.$$

La sommation des termes $\Phi_j[d\varphi/dn]_{ji}$ étant faite, en appliquant la convention de l'indice muet, pour $j = 1, 2, \ldots, n$, n étant le nombre total de nœuds au contour. En outre, qu'il s'agisse de la fonction Φ ou de la fonction Ψ, il est évident que c'est la même fonction $S(x, y)$ qui intervient dans le second membre de l'équation (2).

Or, les effets élémentaires conduisent à la relation suivante :

$$\left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i - \Phi_j\left[\frac{d\varphi}{dn}\right]_{ji} = \left(\frac{d\Psi}{dn}\right)_i = S_j\left[\frac{d\Phi}{dn}\right]_{ji},$$

la sommation étant toujours faite pour $j = 1, 2, \ldots, n$. Le premier membre étant connu, on dispose de cette façon d'un système de n équations linéaires obtenues en faisant successivement $i = 1, 2, \ldots, n$, système dont les solutions S_j sont les valeurs au contour (C) de la fonction S. La fonction S est alors définie par une condition aux limites du type Dirichlet; il est facile d'en déterminer le champ et par suite celui de la fonction Φ.

b. Considérons maintenant le cas où les conditions aux limites sont deux relations linéaires faisant intervenir les valeurs au contour Φ_i et S_i des fonctions Φ et S et les valeurs $(d\Phi/dn)_i$ et $(dS/dn)_i$ de leurs dérivées normales.

Supposons par exemple, à titre indicatif, que ces relations soient, en tout nœud I de (C), de la forme

$$\Phi_i + a_i\left(\frac{dS}{dn}\right)_i = b_i, \qquad \left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i + c_i S_i = d_i,$$

a_i, b_i, c_i et d_i étant des coefficients de valeur connue et tels que la solution existe et soit unique.

Les effets élémentaires nous fournissent alors les relations suivantes :

$$\left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_i = S_j\left[\frac{d\Phi}{dn}\right]_{ji} + \Phi_j\left[\frac{d\varphi}{dn}\right]_{ji},$$

$$\left(\frac{dS}{dn}\right)_i = S_j\left[\frac{dS}{dn}\right]_{ji},$$

les sommations des seconds membres étant toujours faites pour $j = 1, 2, \ldots, n$. En reportant les expressions de $(d\Phi/dn)_i$ et $(dS/dn)_i$ dans les données aux limites :

$$\Phi_i + a_i S_j\left[\frac{dS}{dn}\right]_{ji} = b_i,$$

$$\Phi_j\left[\frac{d\varphi}{dn}\right]_{ji} + S_j\left[\frac{d\Phi}{dn}\right]_{ji} + c_i S_i = d_i,$$

on obtient, en faisant successivement $i = 1, 2, \ldots, n$, un système de $2n$ équations linéaires dont les solutions Φ_i et S_i sont les valeurs en chaque nœud I de (C) des fonctions Φ et S.

A titre indicatif, nous citerons l'exemple d'application de la méthode à des fonctions biharmoniques Φ admettant les axes Ox et Oy et leurs bissectrices comme axes d'antisymétrie, le domaine (D) étant un carré centré en O et de côtés parallèles à Ox et Oy. Les matrices des effets élémentaires sur les dérivées normales ont été déterminées avec une largeur de maille égale à 1/20e de la longueur des côtés du carré. Les fonctions Φ et S ont été déterminées avec une précision égale à celle qu'on peut obtenir, soit par l'étude directe à l'aide des réseaux superposés, soit par la méthode de relaxation, en utilisant naturellement la même largeur de maille que pour les effets élémentaires.

L'utilisation de la méthode des effets élémentaires pour la résolution d'équations aux dérivées partielles du quatrième ordre est particulièrement indiquée, soit lorsqu'on a à déterminer plusieurs fonctions Φ satisfaisant aux mêmes équations aux dérivées partielles dans le même domaine (D), soit, lorsque les conditions aux limites sont telles qu'elles ne permettent pas d'utiliser les méthodes de résolution classique.

Notons encore, que la méthode des effets élémentaires ne concerne pas exclusivement les dérivées normales, mais qu'il est également possible de dresser les tableaux des effets élémentaires pour des dérivées d'ordre quelconque prises suivant une direction fixée. On peut ainsi envisager l'application de la méthode aux systèmes de conditions aux limites les plus divers.

Enfin ces différents tableaux d'effets élémentaires peuvent être également déterminés à l'aide de la méthode de « relaxation ».

(*) Séance du 23 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1959, p. 448.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Étude géométrique du maximum de vraisemblance pour des processus stochastiques laplaciens.* Note (*) de M. **Albert Hanen**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère une famille de fonctions aléatoires laplaciennes ne différant que par leurs points moyens. On observe la réalisation de l'une d'elles pendant un intervalle de temps fini. On donne les principes d'une construction de l'estimation la plus vraisemblable du point moyen.

Soit $D \subset R^n$. $V_M(\omega)$ le vecteur aléatoire $X(\omega) + M$, où M parcourt D et $X(\omega)$ est un vecteur aléatoire laplacien, à valeurs dans R^n, de moyenne nulle, de matrice de covariance Γ inversible. On observe une réalisation de l'un des $V_M(\omega)$, et l'on veut estimer M par la méthode du maximum de vraisemblance. Sur R^n, où est défini le produit scalaire

$$(1) \qquad \langle u, v \rangle = \sum_{i=1}^{i=n} u_i v_i,$$

on peut également introduire le produit scalaire

$$(2) \qquad (u, v) = \langle u, \Gamma^{-1} v \rangle = \langle \Gamma^{-\frac{1}{2}} u, \Gamma^{-\frac{1}{2}} v \rangle,$$

les produits scalaires (1) et (2) définissent sur R^n la même topologie. On montre aisément le

Théorème 1. — *Si* U *est le point observé, l'estimation la plus vraisemblable de* M *est la projection de* U *sur* D, *au sens du produit scalaire* (2). *Si* D *est convexe fermé dans* R^n, *cette projection est unique.*

Extension aux processus gaussiens. — Considérons une famille de fonctions aléatoires $V_\rho(t, \omega) = U(t, \omega) + \rho(t)$, $0 \leq t \leq T$, où $U(t, \omega)$ est laplacien, de moyenne nulle, de covariance $\Gamma(t, \tau)$ continue, et où ρ est une fonction numérique certaine, parcourant $C \subset L^2[0, T]$.

On observe x, réalisation de l'une des V_ρ, durant [0, T]. Supposons Γ, opérateur défini sur $L^2[0, T]$ par $\Gamma(t, \tau)$ tel que $\Gamma z = 0 \Rightarrow z = 0$. Si λ_i désigne ses valeurs propres et φ_i ses vecteurs propres, φ_i forme un système orthonormal complet dans $L^2[0, T]$ muni du produit scalaire

$$(3) \qquad [x, y] = \int_0^T x(t)\, y(t)\, dt.$$

Presque sûrement, $V_\rho(t, \omega) \in L^2(0, T)$ et peut se représenter par la suite de variables aléatoires laplaciennes $[V_\rho(t, \omega), \varphi_i] = V_{\rho.i}(\omega)$, indépendantes, de moyennes $[\rho, \varphi_i]$, d'écarts type $\sqrt{\lambda_i}$. Pour définir la valeur de ρ la plus vraisemblable, on est tenté, puisque $\lambda_n \to 0$ et $[\rho, \varphi_n]$ également, d'appliquer à la famille de vecteurs $(V_{\rho,i})_{i=1}^{i=n}$ les résultats de la première partie, puis de passer à la limite pour $n \to \infty$.

Soit Ψ_n l'application de $L^2[o, T]$ sur R^n :

$$\rho \to \Psi_n(\rho) = ([\rho, \varphi_1], [\rho, \varphi_n]).$$

L'ensemble des points moyens de $(V_{\rho,i})_{i=1}^{i=n}$ est $D_n = \Psi_n(C)$. La réalisation de $(V_{\rho,i})_{i=1}^{i=n}$ observée est $\Psi_n(x)$. La matrice Γ_n^{-1} correspondante est la matrice diagonale d'éléments $(1/\lambda_i)_{i=1}^{i=n}$. Soit $m_n^*(x)$ la projection de $\Psi_n(x)$ sur D_n, au sens du produit scalaire (2) induit par Γ_n.

Le théorème 1 s'applique si D_n est convexe fermé dans R_n. D'autre part, pour passer à ρ, on peut supposer que Ψ_n, restreinte à C, est biunivoque. Si $\Psi_n^{-1}(m_n^*(x))$ converge au sens d'une certaine topologie sur C, alors la limite sera prise comme estimation de ρ la plus vraisemblable.

Introduisons les notations suivantes :

$\mathcal{H} = L^2[o, T]$. $\mathcal{H}_n$ = sous-espace vectoriel engendré par $(\varphi_1, \ldots, \varphi_n)$, P_n le projecteur de $\mathcal{H}$ sur $\mathcal{H}_n$ au sens (3). D domaine des valeurs de l'opérateur hermitien $> o\ \Gamma^{\frac{1}{2}}\left(x \in D \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{\infty}([x, \varphi_i]^2/\lambda_i) < \infty\right)$, D_1 le domaine des valeurs de $\Gamma\left(x \in D_1 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{\infty}([x, \varphi_i]^2/\lambda_i^2) < \infty\right)$. Exprimons dans $\mathcal{H}_n$ le problème précédent, au moyen de l'isomorphisme canonique g_n,

$$\lambda = (\lambda_1, \ldots, \lambda_n) \in R^n \to g_n(\lambda) = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \varphi_i \quad \text{de } R^n \text{ sur } \mathcal{H}_n.$$

$g_n(m_n^*(x)) = u_n^*(x)$, projection de $P_n(x)$ sur $P_n(C) = C_n$, au sens du produit scalaire

$$(2') \qquad \langle\langle x, y \rangle\rangle = \sum_{i=1}^{n} \frac{[x, \varphi_i][y, \varphi_i]}{\lambda_i}, \qquad \forall\, x, y \in \mathcal{H}_n.$$

D_n convexe fermé dans $R^n \rightleftharpoons C_n$ convexe fermé dans $\mathcal{H}_n$, muni de $(2') \rightleftharpoons (a)$.

Ψ_n biunivoque sur C $\rightleftharpoons$ P_n biunivoque sur C $\rightleftharpoons (b)$.

Si (b), $\Psi_n^{-1}(m_n^*(x)) \cap C = P_n^{-1}(u_n^*(x)) \cap C$.

THÉORÈME 2. — D, *muni du produit scalaire*

$$(4) \qquad \langle\langle x, y \rangle\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[x, \varphi_i][y, \varphi_i]}{\lambda_i} = \left[\Gamma^{-\frac{1}{2}} x, \Gamma^{-\frac{1}{2}} y\right]$$

est un espace de Hilbert $\supset \mathcal{H}_n$. *La projection de* D *sur* $\mathcal{H}_n$, *au sens* (4) *n'est autre que* P_n *restreinte à* D.

Si C *est convexe compact dans* D, *muni de* (4), (*a*) *est vérifiée.*

(*) Séance du 8 juin 1960.

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : étude non linéaire de l'asservissement* $Q(H+Z)=\text{Cte}$. Note (*) de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. L'asservissement $Q(H+Z)=\text{Cte}$ (notations usuelles, H, niveau du réservoir par rapport aux turbines) est assurément le plus classique parmi les divers types qui ont été envisagés pour les systèmes constitués par les cheminées d'équilibre. Et cela à un double titre : d'une part, les grandeurs considérées sont directement accessibles par des mesures, d'autre part, la loi du réglage à puissance constante permet de passer sous silence les paramètres définissant la structure de la conduite forcée. On doit cependant remarquer que le couplage de cette conduite avec la chambre d'équilibre fait apparaître un terme supplémentaire dans l'expression de P (perte de charge dans la galerie d'amenée + énergie cinétique). D'où une possibilité de diminuer la section critique, qui demeure cependant grande, la stabilité étant défavorisée par les conditions de fonctionnement à une puissance supérieure à l'énergie potentielle que fournit le système dans le fonctionnement à vannage bloqué; la hauteur réelle $H+Z$ est en effet supérieure à la hauteur nette H servant à définir cette énergie potentielle. Il en résulte une dispersion des sections critiques à adopter, qui peuvent être supérieures ou inférieures à la section de Thoma.

On peut montrer dans le cas précis de cet asservissement, moyennant l'hypothèse simplificatrice — mais non restrictive en ce qui concerne la conduite des calculs — d'un rendement sensiblement constant des turbines, que la section critique peut être nettement supérieure à celle de Thoma dans les cas fortement non linéaires. Les procédés de l'analyse topologique permettent une discussion à peu près complète de ce type de problème.

2. Les équations sont les suivantes :

$$(1)\qquad \begin{cases} fW = FV + Q, \\ \dfrac{L}{g}\dfrac{dW}{dt} + Z + PW^2 = 0, \\ Q(H+Z) = K. \end{cases}$$

En posant $x = W$, $y = Z$ on obtient le système dynamique :

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dt}{T};$$

$$(2)\qquad \begin{cases} X = -F(H+y)(y+Px^2), \\ Y = \dfrac{L}{g}[fx(H+y) - K], \\ T = \dfrac{LF}{g}(H+y). \end{cases}$$

3. La discussion topologique fait apparaître les résultats qualitatifs suivants (*fig.* 1) :

— le système comporte une courbe « frontière » T = O qui est la droite $y = -H$. Cela n'est pas gênant, car la zone de fonctionnement est précisément définie par $y > -H$;

— la parabole $y = -P x^2$ est le lieu des positions d'équilibre (si elles existent); sa position ne dépend pas de l'énergie utilisée K;

— la courbe de réglage est l'hyperbole équilatère $fx(H + y) = K$ dont les asymptotes sont constituées par la droite frontière et l'axe Oy;

— ces deux courbes se coupent (en général) en deux points dont A est le foyer et B le col. Suivant que le système est stable ou instable, les courbes

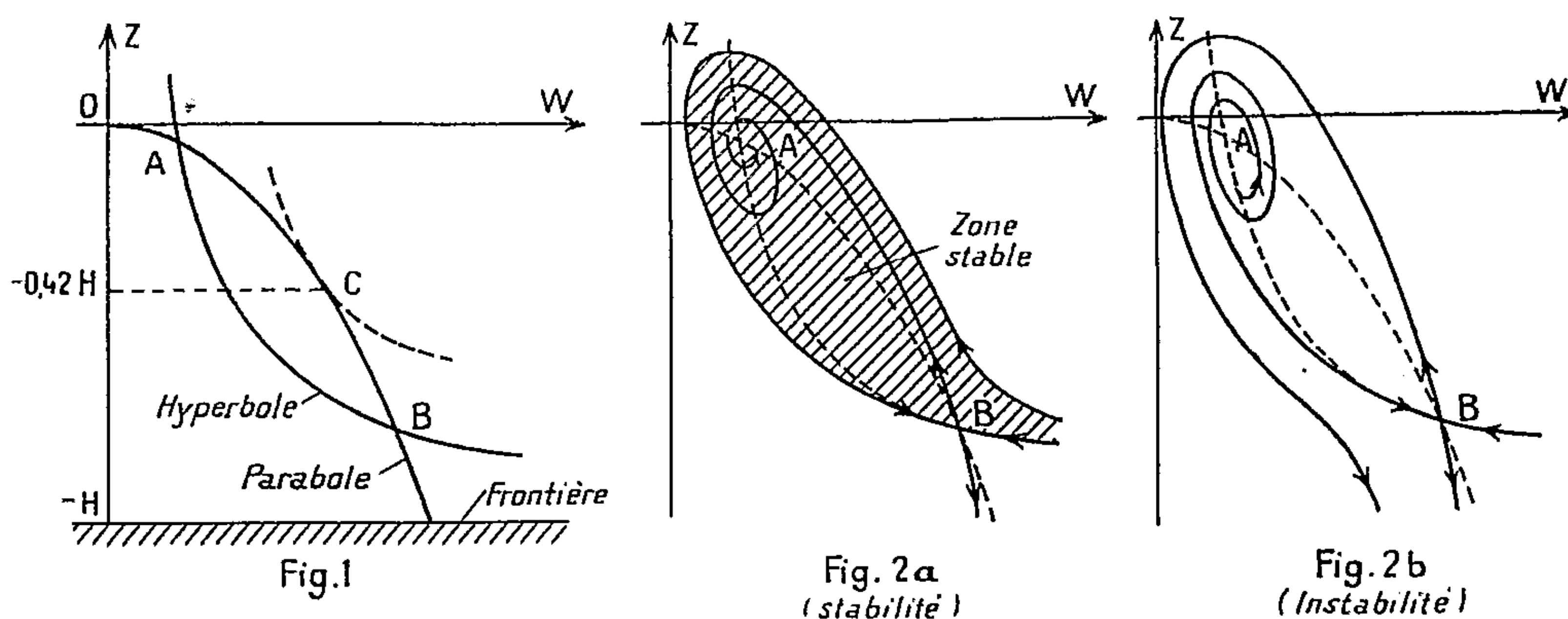


Fig. 1 Fig. 2a (stabilité) Fig. 2b (Instabilité)

intégrales présentent la disposition de la figure 2*a* ou 2*b*.

4. Du point de vue de la stabilité, seul le point A peut constituer une position d'équilibre stable si la condition suivante est satisfaite :

(3) $$\boxed{F > \frac{Lf}{2gP(H + y_A)}}.$$

C'est la forme de la condition de Thoma, mais au lieu d'une hauteur fixe, il intervient la cote du point A par rapport aux turbines.

Pour la puissance maximale physiquement réalisable, les deux courbes précédentes sont tangentes en un point C. En écrivant que l'équation aux abscisses des points d'intersection a une racine double, on obtient la puissance maximale K_M et la cote du point C :

(4) $$\begin{cases} K_M = 0{,}38 fH\sqrt{\dfrac{H}{P}}, \\ y_C = -0{,}42\,H. \end{cases}$$

D'où il résulte que la section critique maximale est théoriquement :

(5) $$\boxed{F_M = \frac{1{,}72\,Lf}{2gPH}}.$$

5. Du point de vue de la sécurité, une bonne marge est obtenue en écartant les points A et B de façon qu'on ait $2x_A < x_B$, soit sensiblement

$$y_A > -0{,}2\,H. \tag{6}$$

Une conséquence directe intéressante de ce résultat est la validité de l'hypothèse quasi linéaire des oscillations. On montre en effet que le système (1) est alors équivalent à l'oscillateur suivant :

$$\ddot{z} + 2\beta\dot{z} + \omega_0^2 z = 0, \qquad z = y - y_A;$$

$$\left\{\begin{aligned} &2\beta = \frac{K\Omega_0^2}{fH}\left(\frac{2PF}{f} - \frac{L}{gH}\right),\\ &\omega_0^2 = \Omega_0^2\left[1 - \frac{2P}{H}\left(\frac{K}{fH}\right)^2\right],\\ &\Omega_0^2 = \frac{gf}{LF}. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

Ce qui permet de déterminer la période et le décrément des oscillations. Pour l'exemple de la chute de Cordeac, avec les valeurs des paramètres indiquées par MM. Chevalier et Hug [1] on trouve une période de 372 s et un décrément $d = 2\beta/\omega = 0{,}0985$ soit un rapport de deux oscillations successives égal à 1,43, valeurs qui semblent se rapprocher davantage des résultats expérimentaux.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) J. Chevalier et M. Hug, *La Houille Blanche*, n° 6, décembre 1957.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de* Nova Herculis 1960. Note de M. **Schame Weniger**, transmise par M. André Danjon.

Le spectre de *Nova Herculis* 1960 a été photographié pendant la période post-maximale. Son étude photométrique fournit les intensités de différentes raies par rapport à celle de la raie H_β; la largeur des raies, quelques détails sur leur structure, le décrément Balmer et quelques données sur les raies interstellaires.

J'ai photographié le spectre de *Nova Herculis* 1960 à l'Observatoire de Haute-Provence au cours des nuits des 12, 17, 18 et 19 mars dernier, c'est-à-dire pendant son stade post-maximal. J'ai utilisé le spectrographe à un prisme de flint attaché au télescope de 120 cm. La largeur de la fente du spectrographe employé était de 35 μ et une pose de 5 m suffisait pour obtenir une bonne densité des clichés (103 *a*F Kodak). Les spectres de la nova étaient toujours encadrés des raies de référence (Hg, Cd, He et Fe). L'étalonnage photométrique des clichés a été fait avec le photomètre à pénombre. Les intensités des raies de la nova ont été comparées aux intensités du fond continu des étoiles Be, de température de couleur connue, photographiées sur la même plaque. Les valeurs des intensités ont été ensuite corrigées pour tenir compte de l'absorption atmosphérique sélective. Les spectres obtenus montrent des raies larges en émission. Les raies de la série de Balmer ont été observées jusqu'à H_8 et leurs contours ont été déterminés sauf celui de la raie H_α qui est toujours surexposée.

La figure 1 montre une partie du spectre photographié le 12 mars.

Le tableau I contient les longueurs d'onde de quelques raies observées, leur identification, le rapport de leur intensité absolue à celle de la raie H_β prise arbitrairement égale à 100 et leur largeur moyenne exprimée en kilomètres par seconde.

TABLEAU I.

Longueur d'onde.	Identification.	Intensité (*) 12 mars 1960.	17 mars 1960.	18 mars 1960.	19 mars 1960.	Largeur (km/s).	Remarques.
5 875.....	He I	-	41	40	-	2 930	Surexposé
5 169.....	Fe II	28	12	22	31	3 200	Léger blend
5 018.....	Fe II	19	20	35	43	2 900	Léger blend
4 924.....	Fe II	18	13	20	24	2 500	Léger blend
4 861.....	H_β	100	100	100	100	2 460	-
4 640.....	N III + N II + Fe II	21	19	29	43	3 600	Bande très large
4 340.....	H_γ	23	21	24	25	2 200	-
4 102.....	H_δ	14	12	16	13	2 060	-
3 970.....	H_ε	11	9	11	10	2 600	Blend possible par la raie Ca II
3 889.....	H_ζ	10	7	8	8	2 600	Blend possible

(*) Les intensités mesurées comprennent le fond sous-jacent éventuel.

Décrément Balmer. — On voit d'après ce tableau que les intensités relatives des raies Balmer ont la valeur moyenne suivante : H_β (100); H_γ (23); H_δ (14); H_ε (10) et H_ζ (8).

TABLEAU II.

Raies.	Déplacement (*) (km/s).	Nature de la composante.
5 878 He I....	+ 380	Maximum
	+ 100	Minimum
	− 450	Maximum
	− 1 700	Absorption
5 169 Fe II...	+ 660	Maximum
	Non déplacé	Minimum
	− 200	Maximum
	− 600	Minimum
	− 900	Maximum
5 018 Fe II...	+ 550	Maximum
	+ 370	Minimum
	+ 200	Maximum
	− 150	Minimum
	− 330	Maximum
H_β.........	+ 860	Maximum I
	+ 700	Minimum I
	+ 450	Maximum II
	+ 150	Minimum II
	− 125	Maximum III
H_γ.........	+ 800	Maximum I
	+ 700	Minimum I
	+ 380	Maximum II
	+ 70	Minimum II
	− 50	Maximum III
	− 300	Minimum III
	− 450	Maximum IV
H_δ..........	+ 760	Maximum I
	+ 600	Minimum I
	+ 400	Maximum II
	+ 200	Minimum II
	− 50	Maximum III
	− 250	Minimum III
	− 400	Maximum IV
	− 1 100	Absorption
H_ε..........	+ 700	Maximum I
	+ 500	Minimum I
	+ 250	Maximum II
	− 50	Minimum II
	− 150	Maximum III
	− (4)	Absorption : H interstellaire
	− 650	Maximum IV
	− 1 600	Absorption
H_ζ..........	+ 720	Maximum I
	+ 550	Minimum I
	+ 400	Maximum II
	− 50	Minimum II
	− 200	Maximum III
	− 600	» IV
	− 1600	Absorption
3 933 Ca II...	+ 1 050	Maximum
	+ 650	»
	+ 320	Minimum
	Non déplacé	Maximum
	− 10	Absorption : K interstellaire
	− 170	Minimum
	− 315	Maximum
	− 1 000	Absorption

(*) Les valeurs des déplacements ont été corrigées de la vitesse radiale due au mouvement orbital de la Terre.

En outre, les spectres présentent d'autres raies larges qui sont, soit en partie superposées à d'autres, soit fortement surexposées. Les raies 6 678 He I, 6 482 N II, 6 364-6 300 [O I] se trouvent sur les ailes de la raie H . Les raies 6 242 N II-6 234 He II, 6 171 He II-6 167 N II, 5 317-5 265 Fe II, 4 556-4 520-4 515 Fe II, 4 481 Fe II-4 469 O II, 4 244-4 233 Fe II, 4 179-4 174 Fe II empiètent fortement les unes sur les

autres. Les raies 5 755, 5 680 N II sont surexposées; la raie 5 577 [O I] est noyée dans le continu. Dans la région 4 040-4 070 Å on soupçonne des raies fines en absorption dont les longueurs d'onde correspondent à 4 043 (4 046 Fe I), 4 049 Zr II, 4 053 Ti II, 4 064 Fe I, 4 067 Fe I (*fig.* 1).

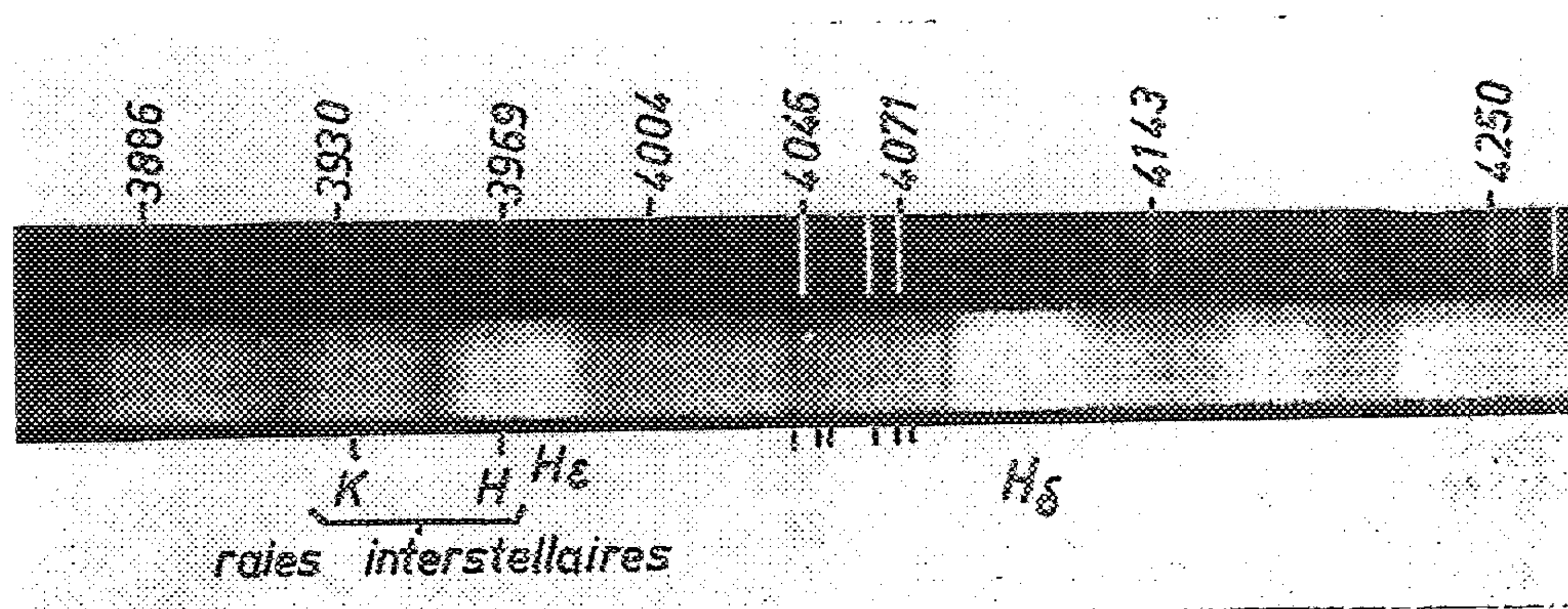


Fig. 1.

La structure des raies est caractérisée par le tableau II. Il comporte pour quelques raies, le déplacement moyen et la nature des composantes de structure.

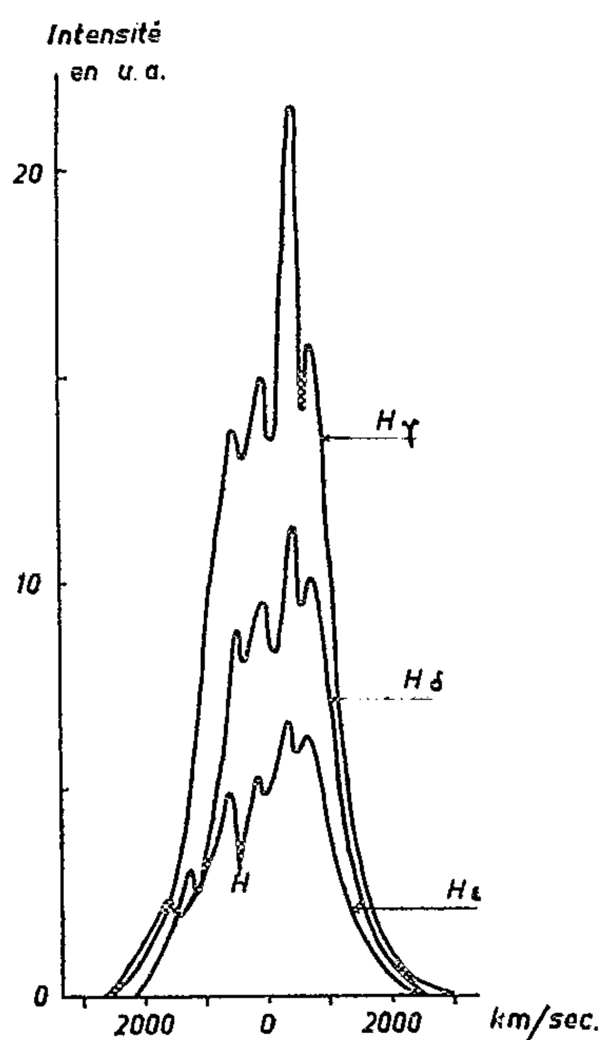


Fig. 2.

La figure 2 reproduit les profils des raies H_γ, H_δ et H_ε photographiées le 19 mars. Les raies H et K interstellaires sont visibles sur les spectres. La raie H est superposée à la raie H_ε. La raie K se trouve sur la raie large 3 933 Ca II stellaire. La valeur de leur largeur équivalente est de 0,5 Å équivalent pour la raie K et de 0,3 Å équivalent pour la raie H.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Calcul numérique de la répartition du potentiel d'une grille disposée entre deux plaques parallèles.* Note (*) de Mme Claude Peligry, transmise par M. Léopold Escande.

Le potentiel d'une grille entre deux plaques a été étudié au point de vue théorique [1]; mais on n'a que des formules approchées, valables seulement lorsque la section des fils de la grille est petite par rapport à la distance des deux plaques.

Il est intéressant d'étudier ce problème numériquement sans tenir compte de la restriction précédente et en supposant que les fils de la grille ont une section circulaire G. Étant données les symétries du système, il suffit de calculer le potentiel dans un domaine limité par les plaques P_1 et P_2, et par deux perpendiculaires à ces plaques dont l'une passe par le centre d'un cercle G et l'autre est l'axe de symétrie de G et du cercle voisin. On a alors à résoudre le problème suivant : connaissant le potentiel sur P_1, P_2 et G, et compte tenu des symétries précédentes, déterminer le potentiel partout à l'intérieur du domaine.

On recouvre à cet effet le domaine d'un quadrillage et on l'opère par la méthode itérative usuelle de Gauss-Seidel, en remplaçant l'équation de Laplace par les équations aux différences finies, à l'approximation du second ordre [2]; près de la grille on utilise la formule relative à des branches inégales [3].

On a d'abord calculé les trois solutions élémentaires :

1° $V = 10^4$ sur P_1, $V = 0$ sur G et P_2;

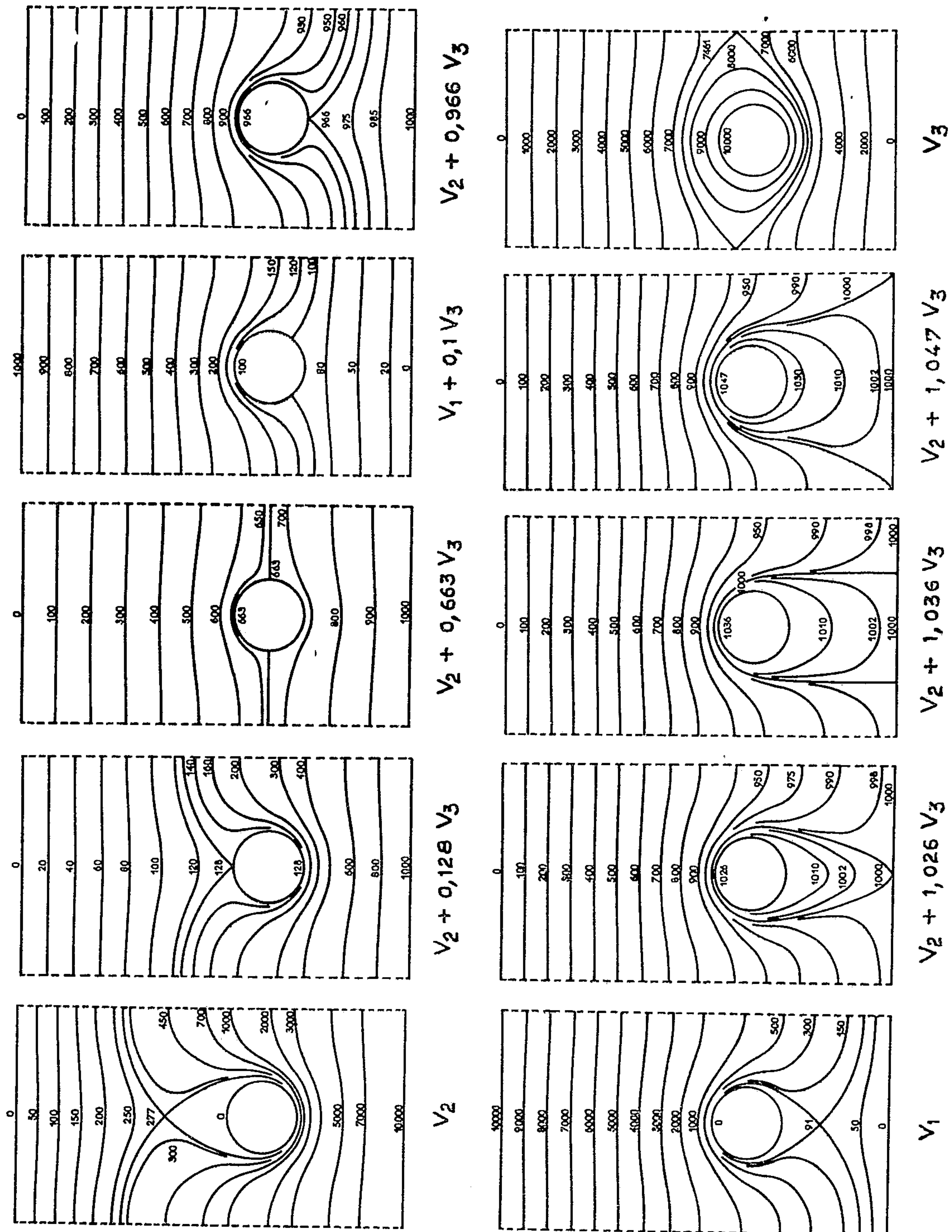
2° $V = 10^4$ sur P_2, $V = 0$ sur G et P_1;

3° $V = 10^4$ sur G, $V = 0$ sur P_1 et P_2.

En superposant ces trois solutions, après multiplication par des facteurs λ_1, λ_2, λ_3, soit $V = \lambda_1 V_1 + \lambda_2 V_2 + \lambda_3 V_3$, on obtient tous les états d'équilibre de ce système de trois conducteurs. Les figures correspondent aux principaux types de réseaux d'équipotentielles qu'on peut obtenir en superposant seulement deux solutions.

Ce qui les caractérise, c'est la position d'un point double où le champ électrique a ses deux composantes nulles. On déplace ce point en choisissant convenablement le facteur λ. L une des composantes du champ électrique est déjà nulle pour les points choisis (axes de symétrie, surface des conducteurs) et il suffit d'annuler l'autre. Pour cela on utilise l'expression dissymétrique de la dérivée à l'approximation du second ordre [4], et l'on détermine ainsi λ.

P1	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000	0 0 10 000
	706 41 9 253	705 41 9 254	704 42 9 254	703 42 9 255	701 43 9 256	700 43 9 257	700 43 9 257
	1 412 82 8 506	1 411 82 8 507	1 409 83 8 508	1 405 84 8 510	1 402 86 8 512	1 400 87 8 514	1 399 87 8 514
	2 120 122 7 758	2 118 123 7 759	2 114 124 7 762	2 108 127 7 765	2 102 129 7 769	2 098 131 7 772	2 096 131 7 773
	2 831 161 7 008	2 828 162 7 010	2 821 165 7 014	2 810 169 7 021	2 800 173 7 027	2 793 176 7 031	2 790 177 7 033
	3 548 197 6 254	3 543 199 6 257	3 530 204 6 265	3 513 211 6 276	3 496 218 6 286	3 483 223 6 294	3 479 225 6 297
	4 275 230 5 495	4 267 233 5 500	4 245 242 5 513	4 215 253 5 531	4 186 265 5 549	4 166 273 5 561	4 158 276 5 566
	5 018 257 4 725	5 004 262 4 734	4 966 276 4 757	4 917 296 4 788	4 869 315 4 816	4 835 328 4 836	4 823 333 4 844
	5 789 273 3 938	5 764 282 3 954	5 700 306 3 994	5 616 338 4 045	5 538 370 4 092	5 483 393 4 125	5 463 401 4 136
	6 609 272 3 119	6 565 287 3 148	6 452 327 3 221	6 311 381 3 307	6 183 434 3 383	6 095 471 3 434	6 064 485 3 451
	7 517 241 2 242	7 434 266 2 300	7 232 335 2 434	6 995 426 2 579	6 788 513 2 699	6 651 574 2 775	6 603 596 2 801
	8 591 161 1 248	8 423 202 1 375	8 047 319 1 634	7 647 475 1 878	7 322 619 2 059	7 117 716 2 168	7 047 750 2 204
G	10 000 0 0	9 619 61 320	8 886 263 851	8 225 537 1 238	7 738 771 1 491	7 447 921 1 632	7 350 972 1 678
			9 654 134 212	8 628 639 733	7 958 1 008 1 034	7 582 1 225 1 193	7 461 1 295 1 244
			10 000 0 0	8 676 877 447	7 884 1 398 718	7 462 1 674 864	7 330 1 760 910
			9 492 435 74	8 192 1 469 339	7 440 2 033 527	7 052 2 314 634	6 936 2 396 668
	10 000 0 0	9 347 620 32	8 041 1 796 164	7 160 2 533 307	6 632 2 952 416	6 370 3 152 478	6 308 3 197 494
	7 606 2 327 67	7 327 2 583 90	6 716 3 125 159	6 164 3 595 241	5 775 3 915 310	5 556 4 090 353	5 490 4 143 367
	5 769 4 142 89	5 639 4 259 103	5 332 4 528 140	5 007 4 806 187	4 748 5 022 230	4 590 5 152 258	4 538 5 194 268
	4 192 5 725 83	4 127 5 782 91	3 967 5 921 112	3 781 6 080 139	3 621 6 215 164	3 518 6 301 181	3 483 6 330 187
	2 743 7 195 62	2 711 7 223 66	2 629 7 293 77	2 529 7 379 92	2 438 7 456 106	2 378 7 507 116	2 357 7 524 119
	1 358 8 609 33	1 345 8 620 35	1 310 8 650 40	1 266 8 688 46	1 226 8 722 52	1 198 8 746 56	1 188 8 754 58
P2	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0	0 10 000 0



(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) *Voir* É. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1953, p. 311.

(2) *Ibid.*, p. 434, formule (5).

(3) *Ibid.*, p. 435, formule (11).

(4) *Voir* É. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson et Cie, Paris, 1953, p. 434, formule (7).

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Expression des grandeurs thermodynamiques en termes d'une fonction de distribution de quasi-particules.* Note (*) de MM. **Roger Balian** et **Cyrano De Dominicis**, présentée par M. Francis Perrin.

Méthode de calcul des grandeurs thermodynamiques à densité donnée pour un système anisotrope; cas particulier de la température nulle.

Dans une Note précédente (1) nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques en termes d'une fonction de distribution de quasi-particules F_k^-. Les valeurs moyennes de l'énergie $\bar{E}$ et du nombre de particules $\bar{N}$, pour un ensemble grand canonique, dans la limite d'un très grand volume Ω, sont données par

(1) $$\bar{E} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, \varepsilon_k F_k^- + D\{F^-\},$$

(2) $$\bar{N} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, F_k^- = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\,[1 + \exp\{-\alpha + \beta\varepsilon_k + \beta W_k\}]^{-1},$$

F_k^- et W_k sont définis par I(4) et I(5); D est une fonctionnelle de F^- donnée par la somme des contributions des diagrammes vide-vide connexes, et où une ligne répétée, relative à un même état k, a toujours le même sens. Ces contributions sont calculées dans la formulation indépendante du temps en affectant : 1° à chaque interaction un élément de matrice; 2° à chaque ligne k répétée ou non un facteur statistique unique $F_k^{\pm}$ suivant son sens; 3° entre chaque interaction un dénominateur égal à l'énergie d'excitation lue sur le diagramme; l'énergie attachée à chaque état peut être prise de la forme $\varepsilon_k + U_k$ où U_k est quelconque (en particulier $U_k = 0$ ou $U_k = W_k$), pourvu que les interactions apparaissant sur les diagrammes comprennent un potentiel externe diagonal ($-U$). Pour calculer ces contributions, il faut préciser le comportement des dénominateurs au voisinage de leurs zéros, ce qui est décrit par exemple par la règle [I(c)] (1). Cette règle n'est cependant pas suffisante pour calculer les contributions individuelles des diagrammes de type polarisation à température non nulle (bien que leur somme à un ordre donné soit calculable).

1. Laissant de côté ce genre de difficultés, supposons qu'on désire calculer l'énergie moyenne $\bar{E}$ d'un système de $\bar{N}$ particules. On peut procéder par itération. Partant de $W_k^{(0)} = 0$, on a

(3) $$F_k^{-(0)} = [1 + \exp\{-\alpha^{(0)} + \beta\varepsilon_k\}]^{-1},$$

(4) $$\bar{N} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, F_k^{-(0)},$$

qui déterminent $\alpha^{(0)}$; on calcule alors, en utilisant $F_k^{-(0)}$ comme facteur statistique, la quantité $W_k^{(1)}$ (et donc $D^{(1)}$ et $\overline{E}^{(1)}$). A nouveau on a

$$F_k^{-(1)} = [1 + \exp\{-\alpha^{(1)} + \beta\varepsilon_k + \beta W_k^{(1)}\}]^{-1}, \tag{5}$$

$$\overline{N} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\, F_k^{-(1)}, \tag{6}$$

qui déterminent $\alpha^{(1)}$; en utilisant $F_k^{-(1)}$ comme facteur statistique, on a $W_k^{(2)}$, $\overline{E}^{(2)}$; et ainsi de suite jusqu'à ce que $W_k^{(n+1)}$ ne diffère plus sensiblement de $W_k^{(n)}$.

Nous avons supposé le système homogène mais pas nécessairement isotrope. En cas d'anisotropie, W_k dépend aussi de la direction de l'impulsion $\vec{k}$.

2. Considérons ce qui se passe à température nulle en laissant de côté les difficultés provenant d'effets de type « collectif » et qui se manifestent par exemple dans les classes des diagrammes en échelle [phénomène de Cooper ([2])] ou de polarisation (plasmons); il suffirait d'arrêter les contributions à D, à un ordre fini dans la constante de couplage. Le procédé d'itération énoncé plus haut est inchangé; les équations du type (4)-(6) sont remplacées par la condition que le nombre d'états compris dans le volume

$$\varepsilon_k + W_k^{(n)}(\mu^{(n-1)}) \leqq \mu^{(n)} \tag{7}$$

soit égal à $\overline{N}$, ce qui définit $\mu^{(n)}$. L'égalité (7) fournit les approximations successives à la surface de Fermi et à l'impulsion de Fermi $\vec{k}_F$ (qui dépend de la direction). μ est l'énergie de Fermi (limite de α/β).

En cas *d'isotropie*, le système d'équations couplées décrit plus haut, dégénère : la surface de Fermi reste sphérique à chaque approximation et l'impulsion de Fermi (indépendante de la direction) la définit entièrement. L'équation (2) sera toujours satisfaite si l'on définit k_F par

$$\overline{N} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int_{k<k_F} d\vec{k}. \tag{8}$$

L'équation (1), maintenant découplée, se réduit pour $U_k = 0$ au développement de Goldstone ([3]), qui n'est pas valable pour des systèmes anisotropes ([4]).

3. L'énergie de « quasi-particule » $\varepsilon_k + W_k$ est la dérivée fonctionnelle de D par rapport à F_k^-. Cette énergie dépend de la règle de régularisation [I(*c*)] employée (et n'a pas véritablement de sens physique), sauf à température nulle et pour $\vec{k} = \vec{k}_F$; dans ce cas en effet, si U_k est tel que $U_{k_F} = W_{k_F}$ (en particulier si $U_k = W_k$), les énergies d'excitation sont toujours positives et l'on peut omettre les parties imaginaires introduites par [I(*c*)]. Les difficultés signalées pour les diagrammes du type polarisation disparaissent à température nulle avec ce choix de U_k.

4. Un calcul concret des grandeurs thermodynamiques devrait plutôt utiliser le potentiel de Gibbs

$$\text{(9)}\qquad A=\frac{1}{\beta}\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\,[F_k^- \log F_k^- + (1-F_k^-)\log(1-F_k^-) + (\beta\varepsilon_k-\alpha)F_k^-] + D$$

qui est stationnaire pour des variations de F^- à α constant; ou encore l'énergie libre $F = A + \overline{N}(\alpha, \beta)$ qu'on peut écrire

$$\text{(10)}\qquad F=\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\left[\frac{1}{\beta}\log(1-F_k^-) - W_k F_k^-\right] + D + \overline{N}B\left[\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\,F_k^-\right]^{-1},$$

$$\text{(11)}\qquad B=\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\left[\left(\varepsilon_k + W_k + \frac{1}{\beta}\log F_k^- - \frac{1}{\beta}\log(1-F_k^-)\right)F_k^-\right],$$

$$\text{(12)}\qquad F_k^-=\left[1+\exp\left\{-\frac{B}{\overline{N}}+\beta\varepsilon_k+\beta W_k\right\}\right]^{-1}$$

et qui est stationnaire pour des variations de F^- à $\overline{N}$ constant; l'itération se fera en utilisant la relation (12) d'où α a été éliminé. Dans les approximations successives, le nombre de particules $\overline{N}$ ne satisfera pas aux relations du type (4)-(6), mais le résultat des itérations successives (s'il y a convergence) y satisfera.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(1) R. Balian, C. De Dominicis, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3285, désignés dans la suite par (I).

(2) L. Cooper, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1189.

(3) J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc.*, A 239, 1957, p. 267.

(4) W. Kohn et J. Luttinger, *Phys. Rev.*, 1960 (sous presse); J. Luttinger, Pré-publication.

RELATIVITÉ. — *Sur l'induction électromagnétique en Relativité générale.* Note de M. **Claude Latrémolière**, transmise par M. Joseph Pérès.

Approximation linéaire : tenseur des permittivités et tenseur d'impulsion-énergie. Étude des discontinuités des dérivées du champ et propagation.

1. Dans le cadre de la Relativité générale, avec les définitions et notations de A. Lichnerowicz [1], on étudie deux champs de 2-formes $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$ de classe C^0, C^2 par morceaux. Dans l'espace associé à une direction de temps e^α ($e^\alpha e_\alpha = +1$), elles définissent les quatre vecteurs :

Champ électrique : $E_\alpha = H_{\rho\alpha} e^\rho$;

Induction électrique : $D_\alpha = G_{\rho\alpha} e^\rho$;

Champ magnétique : $H_\alpha = -(\star G)_{\rho\alpha} e^\rho$;

Induction magnétique : $B_\alpha = -(\star H)_{\rho\alpha} e^\rho$;

où $(\star H)_{\alpha\beta}$ et $(\star G)_{\alpha\beta}$ sont les 2-formes adjointes.

2. Dans l'approximation linéaire, on admet qu'il existe une double 2-forme $\varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma}$ telle que

$$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma} H_{\rho\sigma}. \tag{1}$$

En utilisant l'identité

$$F_{\alpha\beta} = F_{\rho\beta} e^\rho e_\alpha + F_{\alpha\rho} e^\rho e_\beta - \frac{1}{2} \eta_{\lambda\mu\alpha\beta} \{ (\star F)^{\rho\mu} e_\rho e^\lambda + (\star F)^{\lambda\rho} e_\rho e^\mu \},$$

valable pour toute 2-forme $F_{\alpha\beta}$, il vient

$$D_\alpha = \{ \varepsilon_{\rho\alpha}{}^{\sigma\beta} e^\rho e_\sigma \} E_\beta + \{ (\varepsilon \star)_{\rho\alpha}{}^{\sigma\beta} e^\rho e_\sigma \} B_\beta,$$
$$H_\alpha = - \{ (\star \varepsilon)_{\rho\alpha}{}^{\sigma\beta} e^\rho e_\sigma \} E_\beta - \{ (\star \varepsilon \star)_{\rho\alpha}{}^{\sigma\beta} e^\rho e_\sigma \} B_\beta,$$

où l'on a posé

$$(\star \varepsilon)_{\alpha\beta}{}^{\lambda\mu} = \frac{1}{2} \eta_{\rho\sigma\alpha\beta} \varepsilon^{\rho\sigma\lambda\mu}, \qquad (\varepsilon \star)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{2} \eta_{\lambda\mu\rho\sigma} \varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma},$$

$$(\star \varepsilon \star)_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{4} \eta_{\gamma\delta\alpha\beta} \eta^{\gamma}{}_{\rho\sigma} \varepsilon^{\gamma\delta\rho\sigma}.$$

Ayant ainsi obtenu les relations entre les quatre vecteurs E_α, B_α, D_α, H_α en fonction de $\varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma}$, on peut inversement construire $\varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\rho\sigma}$ à partir des permittivités diélectriques, des perméabilités magnétiques et éventuellement des coefficients correspondants lorsque par exemple E_α dépend de B_α (effet Nernst : apparition d'une différence de potentiel en présence d'un champ magnétique et d'un flux de chaleur). Ainsi pour un milieu isotrope dans l'espace associé à la direction de temps u_α :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}{}^{\lambda\mu} = g_\alpha^\lambda g_\beta^\mu - g_\beta^\lambda g_\alpha^\mu + \bar{\mu} \eta_{\alpha\beta}^{\lambda} \eta_{\gamma\tau}^{\lambda\mu} u^\tau u_\delta + \ldots + \varepsilon (g_\beta^\mu u^\lambda u_\alpha - g_\beta^\lambda u^\mu u_\alpha - g_\alpha^\mu u^\lambda u_\beta + g_\alpha^\lambda u^\mu u_\beta),$$

où ε est la constante diélectrique et $\bar{\mu}$ l'inverse de la perméabilité magnétique.

3. Pour utiliser les résultats de la Physique classique relatifs au tenseur d'impulsion-énergie, on peut se limiter aux phénomènes statiques : électrostatique et magnétostatique ([2]). La partie spatiale τ_ν^u correspondant à la densité de forces $\partial_u \tau_\nu^u$ comporte alors les termes suivants :

a. Des termes purement électromagnétiques

$$D^u E_\nu \quad \text{et} \quad B^u H_\nu, \qquad \frac{1}{2}\delta_\nu^u D_w E^w \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}\delta_\nu^u B_w B^w.$$

b. Des termes d'interaction en $E^u E_\nu$ et $B^u B_\nu$ dont les coefficients sont liés aux variations des permittivités en fonction des paramètres physiques du milieu envisagé. Aux variations avec la masse spécifique correspondent les termes d'électrostriction et de magnétostriction.

En fonction de $H_{\alpha\beta}$ et de $G_{\alpha\beta}$, on obtient

a. $(1/4)\, g_\beta^\alpha\, G^{\rho\sigma}\, H_{\rho\sigma} - G^{\alpha\rho}\, H_{\beta\rho}$;

b. $(1/4)\, g_\beta^\alpha\, \rho\, (\partial\varepsilon^{\lambda\mu\rho\sigma}/\partial\rho)\, H_{\lambda\mu}\, H_{\rho\sigma}$ pour les variations de $\varepsilon^{\lambda\mu\rho\sigma}$ avec la masse spécifique.

4. La propagation est mise en évidence par les conditions que doivent vérifier les discontinuités des dérivées premières et secondes de $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$. Ces discontinuités doivent satisfaire aux conditions de compatibilité d'Hadamard et aux conditions déduites des équations de Maxwell :

$$(2) \qquad \nabla_\alpha (\star H)^{\alpha\beta} = 0 \qquad \text{et} \qquad \nabla_\alpha G^{\alpha\beta} + J^\beta = 0.$$

Les surfaces à la traversée desquelles il existe des discontinuités des dérivées premières du champ possèdent les propriétés physiques des fronts d'ondes. Pour une telle surface de normale l_α, on obtient les conditions

$$(3) \qquad [\nabla_\alpha H_{\rho\sigma}] = l_\alpha (l_\rho a_\sigma - l_\sigma a_\rho), \qquad l_\alpha l_\rho \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} a_\sigma = 0,$$

où a_α est défini à kl_α près et où la notation entre crochets représente la discontinuité. Pour que cette discontinuité ne soit pas identiquement nulle, il faut que l_α appartienne à un cône $(C^\star)$ défini par la condition que la matrice des coefficients $l_\alpha l_\rho \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}$ soit de rang inférieur ou égal à 2. La surface S doit donc être partout tangente au cône caractéristique (C) supplémentaire de $(C^\star)$.

$$(4) \qquad r^\alpha \in (C) \qquad \text{si} \quad r^\alpha = \frac{1}{2} b_\beta l_\rho a_\sigma (\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} + \varepsilon^{\rho\beta\alpha\sigma}),$$

avec

$$l_\alpha l_\rho \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} a_\sigma = 0 \quad (a_\sigma \neq kl_\sigma), \qquad l_\alpha l_\rho \varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma} b_\beta = 0 \quad (b_\beta \neq kl_\beta).$$

Le cône $(C^\star)$ est du quatrième degré donc (C) est du quatrième ordre et de degré en général assez élevé. Si $(C^\star)$ se décompose en deux cônes du second degré, il en est de même de (C). Dans le cas général, pour un front d'onde donné dans l'espace, il peut exister deux vitesses de propagation dans chaque direction.

Les conditions relatives aux discontinuités des dérivées secondes peuvent s'écrire comme des conditions différentielles pour les discontinuités des dérivées premières. On obtient

$$\frac{1}{2}\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}[R_{\alpha\beta\rho}{}^{\mu}]H_{\mu\sigma}=0,$$

$$b_\beta\nabla_\alpha(l_\rho a_\sigma\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma})+\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}b_\beta(l_\rho\nabla_\alpha a_\sigma+c^{\mu}_{\rho\alpha}H_{\sigma\mu})=0,$$

où $[R_{\alpha\beta\rho}{}^{\mu}]$ sont les discontinuités éventuelles du tenseur de courbure et $c_\rho{}^{\mu}{}_\alpha$ les paramètres de discontinuité des dérivées de la connexion

$$[\partial_\lambda\Gamma^{\mu}_{\rho\alpha}]=l_\lambda c^{\mu}_{\rho\alpha}.$$

Pour un front d'onde purement électromagnétique ($[R_{\alpha\beta\rho}{}^{\mu}]=0$), la première condition est vérifiée et dans la plupart des cas physiques (où $\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}=\varepsilon^{\rho\sigma\alpha\beta}$) la deuxième condition se réduit à

$$\nabla_\alpha(a^\lambda a_\lambda R^\alpha)=0, \tag{5}$$

où

$$R^\alpha=\frac{1}{a^\lambda a_\lambda}a_\beta l_\rho a_\sigma\varepsilon^{\alpha\beta\rho\sigma}\qquad(\text{si } a^\lambda a_\lambda<0 \text{ et } a^\alpha l_\alpha=0).$$

Si l_α n'est pas isotrope, il est orienté dans l'espace et l'on peut réaliser $a^\alpha l_\alpha=0$ et $a^\alpha a_\alpha<0$. R^α est alors entièrement défini par la donnée de l_α donc du front d'onde et l'équation (5) permet de calculer les discontinuités $[\nabla_\alpha H_{\rho\sigma}]$ le long de toute une trajectoire de R^α dès qu'elle est connue en un point de cette trajectoire : il y a propagation des discontinuités des dérivées premières du champ électromagnétique le long des trajectoires du champ des vecteurs R^α (lorsqu'il est défini).

Dans le cas particulier du vide et avec $[R_{\alpha\beta\rho}{}^{\mu}]=0$, on retrouve l'équation de propagation [3] :

$$2l^\rho\nabla_\rho[\nabla_\alpha H_{\beta\gamma}]+[\nabla_\alpha H_{\beta\gamma}]\nabla_\rho l^\rho=0,$$

même si le courant J_ρ n'est pas nul.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(2) E. DURAND, *Électrostatique et magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

(3) A. LICHNEROWICZ, *Annali di Matem.*, 4e série, 50, 1960.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Application des groupes d'invariance relativistes aux modèles de particules étendues en Relativité restreinte.* Note de MM. **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Si l'on définit les particules comme des distributions matérielles encloses dans des hypertubes du genre temps on voit que leur mouvement doit être invariant sous le groupe SL_4 de transformations spéciales de Lorentz. On applique ensuite ce résultat au cas des particules élémentaires.

1. Les propriétés physiques découlant de la Relativité restreinte peuvent toutes s'obtenir à partir de l'invariance de la théorie sous le groupe SL_4 des transformations spéciales de Lorentz : où les vitesses sont astreintes à garder la direction commune de l'un des trois axes d'espace. Mais il est habituel, spécialement dans les théories quantiques, de postuler leur invariance sous le groupe GL_4 des transformations générales de Lorentz. On doit alors toutefois remarquer :

a. Que dans le groupe SL_4 qui laisse invariante la direction de la vitesse une transformation quelconque peut s'interpréter, soit comme une translation des axes, soit comme une translation de l'événement : les deux transformations étant considérées comme physiquement équivalentes.

b. Que le groupe GL_4 ne conserve pas l'orientation des vitesses; donc le produit de deux transformations de GL_4 engendre une accélération et les deux interprétations précédentes (axes fixes, événements mobiles dans l'espace-temps ou événements fixes, changements de coordonnées) ne sont équivalentes que si les propriétés de l'événement ne dépendent pas de l'accélération. Dans le cas contraire, le postulat de la Relativité restreinte impose la seconde interprétation.

Une remarque physique essentielle s'impose alors immédiatement (qui nous a été indiquée par M. Lichnerowicz) : si l'événement n'est pas considéré comme un point sans dimensions, décrivant une ligne d'univers, mais comme une distribution matérielle enclose dans un hypertube du genre temps [1] les deux interprétations ne peuvent pas être équivalentes : car une accélération modifie en général la distribution matérielle et le régime des tensions à l'intérieur des masses fluides relativistes.

Appelons alors respectivement, suivant la terminologie de Lichnerowicz, transformations de jauge et transformations cinétiques celles qui concernent les changements de coordonnée et le mouvement de l'événement. Dans une théorie invariante sous GL_4, comme pour la particule ponctuelle, d'une part ces deux sortes de transformations sont équivalentes et d'autre part les équations du mouvement (c'est-à-dire les équations d'onde dans les théories quantiques) seront caractérisées par leur invariance sous ce groupe. On se trouve dans une situation différente quand on ne peut pas considérer

les deux types de transformations comme physiquement équivalentes. La théorie devra alors être invariante :

A. Sous le groupe SL_4 des transformations cinétiques tangentes à la ligne d'univers de l'événement; en d'autres termes les équations du mouvement, en particulier les équations d'onde, seront invariantes sous ce groupe.

B. Sous le groupe GL_4 des transformations de jauge, ce qui correspond à l'application du postulat de la Relativité restreinte.

2. Appliquons ces résultats à la théorie des particules élémentaires :

1° Si les particules sont ponctuelles, il suffit de considérer uniquement le groupe GL_4 et une théorie invariante sous ce groupe fournira toutes leurs propriétés; c'est le cas des théories quantiques habituelles.

2° Si elles ont une structure étendue dans l'espace-temps la théorie devra être invariante sous les trois groupes suivants :

— un groupe interne sous lequel sont invariantes les équations définissant la structure des particules;

— le groupe SL_4 sous lequel sont invariantes les équations du mouvement;

— le groupe GL_4 des transformations de jauge.

L'invariance des équations du mouvement sous SL_4 entraîne les conséquences suivantes :

a. SL_4 est un groupe à un paramètre abélien et connexe. Les opérations parité P et renversement du sens du temps T, changent le signe de la vitesse et appartiennent au groupe des automorphismes de SL_4. On en déduit $PT = I$ où I est l'identité, dont le caractère particule ou antiparticule appartient aux propriétés du groupe interne;

b. dans une théorie quantique basée sur des modèles étendus, le caractère tensoriel ou spinoriel de la fonction d'onde globale caractérisant le mouvement et la structure des particules ne dépend que du groupe interne. En d'autres termes, les propriétés des particules élémentaires dépendent uniquement du groupe qui caractérise leur structure.

Ces résultats conduisent à penser qu'il existe au moins un homomorphisme entre le groupe interne et GL_4.

3. Appliquons maintenant ces considérations à la théorie des particules élémentaires étendues développée dans une série de publications antérieures ([2]).

On a montré ([3]), que de telles particules pouvaient être caractérisées par deux tétrapodes (ensemble de quatre quadrivecteurs orthonormés dont l'un est de genre temps), le premier $a_\mu^{(\xi)}$ $[\mu, (\xi) \sim 1, 2, 3, 4]$ est un référentiel d'inertie pour lequel l'axe du genre temps a_μ^4 est colinéaire a la quadrivitesse moyenne d'univers u_μ de la particule, le second $b_\mu^{(\xi)}$ se déduisant du premier par les transformations d'Euler :

$$b_\mu^{(\xi)} = \Lambda_\eta^{(\xi)}(\omega_1, \omega_2)\, a_\mu^{(\eta)}; \qquad \Lambda_\eta^{(\xi)} \Lambda_\zeta^{(\eta)} = \delta_\zeta^{(\xi)} \qquad (\mu, \nu, \zeta, \eta, \xi \sim 1, 2, 3, 4),$$

où ω_1 sont trois angles d'Euler circulaires et ω_2 trois angles hyperboliques. On a montré (4) que ce groupe de transformations d'Euler $\Lambda_{\eta}^{(\xi)}(\omega_1, \omega_2)$ était isomorphe au groupe R_3^* des rotations complexes (dans lequel les paramètres sont les quantités $\omega_1 \pm i\omega_2$), donc, dans les travaux qu'on a développés, le groupe interne est R_3^*. On conclut, de ce qui précède, que la théorie générale sera invariante sous le produit direct des groupes $SL_4 \otimes R_3^*$.

En particulier, les transformations de SL_4 seront caractérisées par les quadrivecteurs u_μ (o, o, $\gamma v/c$, γ), avec $\gamma = (1 - \beta^2)^{1/2}$ tels que $u_\mu = c\lambda i a_\mu^4$, λ étant un scalaire.

Dans le référentiel $a_\mu^{(\xi)}$, $v = 0$, de telle sorte qu'il constitue le système propre de la particule.

Les composantes du tétrapode $a_\mu^{(\xi)}$ étant données dans un référentiel galiléen L les résultats de la théorie resteront valables pour tout repère galiléen L′ déduit du précédent par une transformation appartenant à GL_4.

Si, comme l'expérience le suggère, les dimensions des particules élémentaires sont de l'ordre de 10^{-13} cm on aurait, alors, deux sortes de domaines ou « niveaux » à considérer :

1° le niveau atomique pour lequel les dimensions des particules seraient négligeables et qui serait caractérisé par des théories invariantes sous GL_4;

2° le niveau nucléaire où la structure étendue des particules intervient de façon primordiale et pour lequel les théories doivent être invariantes sous le produit direct R_3^*, SL_4.

Nous étendrons ultérieurement ces résultats à la théorie quantifiée des particules élémentaires (5).

(1) MOLLER, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 11-12, 1949, p. 251; LICHNEROWICZ, *Théorie relativiste de la gravitation*, Masson, Paris, 1955; BOHM et VIGIER, *Phys. Rev.*, 96, 1956, p. 208.

(2) D. BOHM, P. HILLION, T. TAKABAYASI et J.-P. VIGIER, *Prog. Th. Phys.*, 3, 1960. p. 360; L. DE BROGLIE, P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Comptes rendus*, 249, 1957, p. 2255.

(3) F. HALBWACHS, P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Nuovo Cimento*, 15, 1960, p. 209.

(4) F. HALBWACHS, P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 16, fasc. III, 1959, p. 115.

(5) P. HILLION et J.-P. VIGIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3131.

MAGNÉTISME. — *Mesure de l'effet Hall de substances pulvérulentes.* Note (*) de M. **Pierre Bothorel**, présentée par M. Paul Pascal.

Un appareil précédemment décrit ([1]) permet d'étudier rapidement l'effet Hall des poudres jusqu'à des pressions de 1 t/cm². Un coefficient de Hall réel, indépendant de la pression est défini.

Dans une première Note ([1]), nous avons décrit un appareil de mesure du coefficient de Hall de solides pulvérulents. Nous indiquons aujourd'hui la précision des mesures et les résultats obtenus. Une induction magnétique maximale de 10.100 ± 100 gauss est fournie par un électroaimant à courant stabilisé. Les mesures électriques ont été faites de la façon suivante :

1° Les différences de potentiel sont mesurées avec une précision de 1/10e de microvolt à l'aide d'un circuit potentiométrique classique.

2° L'intensité du courant est déterminée par la mesure de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance étalon en série avec l'éprouvette.

Grâce au système de cales, décrit précédemment, la pression sur la poudre est constante, les différences de potentiel observées sont très stables. L'erreur absolue sur la différence de potentiel de Hall est de quelques dixièmes de microvolt. Les dimensions du pot de presse sont déterminées avec une précision de 1/100e de millimètre. L'erreur est d'environ 3 % pour les plus faibles coefficients de Hall ($V_H = 5\ \mu V$). Des mesures faites sur des échantillons différents ne présentent pas d'écarts supérieurs à cette erreur. Deux exemples d'étude de poudres montreront pleinement la précision qu'on peut espérer de l'appareil.

Jusqu'à ce jour aucune étude d'effet Hall n'a été faite sur les solides pulvérulents. La mesure du coefficient de Hall sur la poudre comprimée n'a d'intérêt que si les résultats obtenus sont indépendants de la pression. Cette condition essentielle appelle la discussion suivante.

Le coefficient de Hall d'un parallélépipède compact est défini par l'expression

$$A = \frac{V_H b}{IB}, \qquad (1)$$

I est l'intensité du courant; B, l'induction magnétique; *b*, l'épaisseur du parallélépipède dans la direction de B; V_H, la différence de potentiel de Hall mesurée perpendiculairement à I et B.

Dans cette équation 1/A est homogène à une charge électrique par unité de volume. Quand le solide considéré ne contient qu'un seul type de porteurs de charges, 1/A est effectivement proportionnel à la masse volumique de ces charges. S'il y a plusieurs types de porteurs, 1/A reste proportionnel à « la densité effective » des charges par unité de volume ([3]). Pour un solide pulvérulent, il y a lieu de distinguer entre le volume réel V_r et le volume apparent V_a de la poudre. Le coefficient de Hall $a_a = V_H b/IB$

mesuré effectivement au moyen de la formule (1) se rapporte au volume apparent et $1/A_a$ est proportionnel à « la densité effective » de charges par unité de volume apparent. Pour atteindre le vrai coefficient de Hall A_r (tel que $1/A_r$ soit proportionnel à la charge par unité de volume réel), il convient d'écrire

$$\frac{1}{A_r} = \frac{1}{A_a}\frac{V_a}{V_r} \qquad \text{ou} \qquad A_r = A_a\frac{V_r}{V_a} = A_a\frac{d_r}{d_a}.$$

Si d_a et d_r sont les masses volumiques apparente et réelle de la poudre. On voit donc que, tandis que le coefficient de Hall réel A_r doit être une

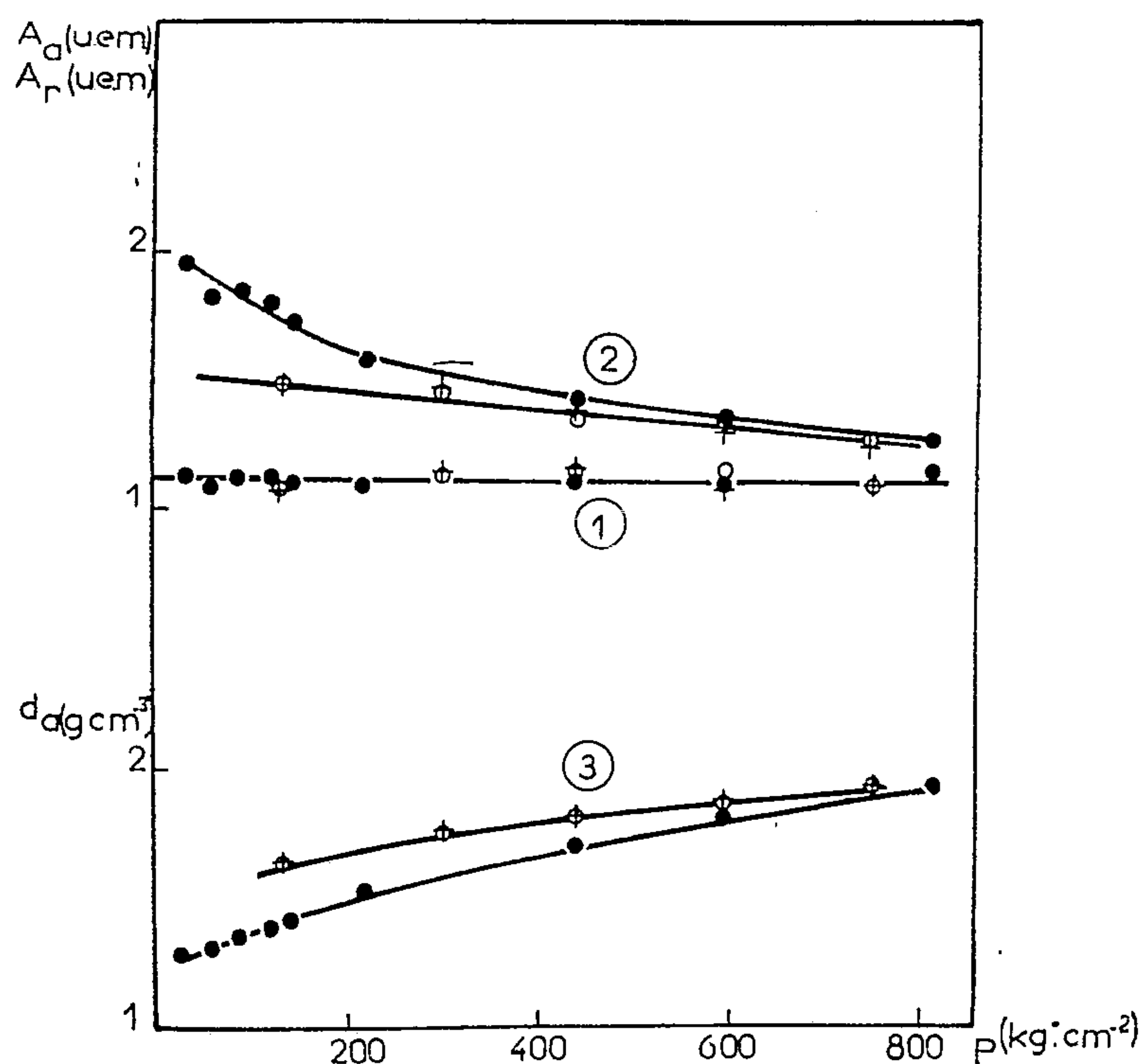


Fig. 1.

véritable constante caractéristique du corps étudié, indépendante de son état de compression, le coefficient apparent A_a dépend au contraire de la masse volumique apparente et doit diminuer quand augmente la pression à laquelle est soumis l'échantillon. (A_r est indépendant de b, donc de la précision sur la plus petite dimension du parallélépipède.) Nous allons montrer expérimentalement qu'il en est ainsi sur deux poudres. Ce sont des carbones prégraphitiques chauffés à haute température sous atmosphère inerte, l'un à 1950°, l'autre à 2 550° (²). Sur les figures 1 et 2 sont représentés la masse volumique apparente d_a (³), l'effet Hall [(¹), (²)] en fonction de la pression au cours de trois compressions successives (., +, o). Un phénomène d'hystérèse est observable sur les courbes de masse volumique (³), les résultats ne deviennent reproductibles qu'à la deuxième

compression. Les courbes 2 représentent le coefficient de Hall apparent $A_a = V_H b/IB$ pendant les trois compressions. A_a diminue régulièrement quand la pression augmente, on observe le même phénomène d'hystérèse que sur d_a. Les courbes 1 sont relatives au coefficient de Hall réel $A_r = (V_H b/IB).(d_a/d_r).d_r$ a été calculé à partir des données des rayons X sur la structure graphitique du carbone ([2]). A_r est indépendant de la

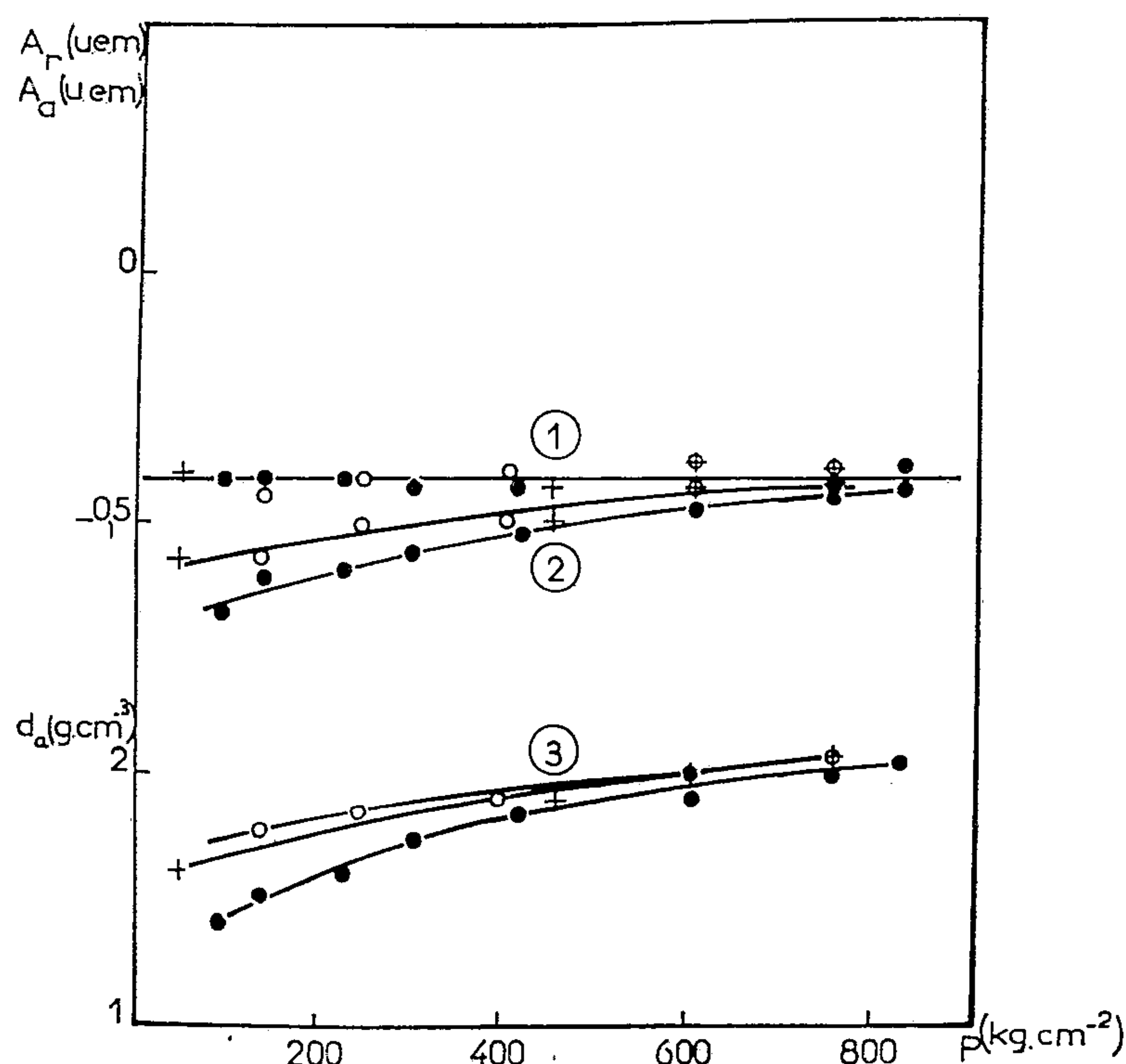


Fig. 2.

pression et le phénomène d'hystérèse a disparu. L'expression $A_a d_a^{1/3}$, utilisée par Kinchin ([4]), sans doute à la suite d'une observation trop sommaire de la formule (1), n'est pas indépendante de la pression ([2]). Le coefficient de Hall A_r est donc la seule constante caractéristique de la substance étudiée, il est directement utilisable dans l'étude de la structure électronique des composés étudiés.

(*) Séance du 13 juin 1960.

([1]) P. Bothorel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2892.

([2]) *Xe Réunion annuelle de la Société de Chimie Physique*, Paris, juin 1960.

([3]) A. H. Wilson, *The theory of metals*.

([4]) G. H. Kinchin, *Proc. Roy. Soc. London*, 217, 1953, p. 9.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur une méthode de mesure de la densité de probabilité d'une tension de bruit et la vérification expérimentale de la tendance vers la loi de Gauss par filtrage sélectif.* Note (*) de M. **Bernard Picinbono**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur décrit une méthode expérimentale de mesure de la loi de probabilité d'une tension de bruit de fond consistant à échantillonner ce bruit et à faire l'analyse des échantillons à l'aide d'un sélecteur d'amplitude. Cette méthode est utilisée pour la vérification de la tendance vers la loi de Gauss par filtrage sélectif.

1. Dans une Note précédente [1], j'ai étudié sous quelles conditions un bruit stationnaire pouvait tendre vers le caractère gaussien par filtrage de plus en plus sélectif autour d'une fréquence quelconque. Pour en faire une vérification expérimentale, j'ai mis au point un appareillage fournissant la densité de probabilité à une dimension d'une fonction aléatoire stationnaire représentant un bruit de fond.

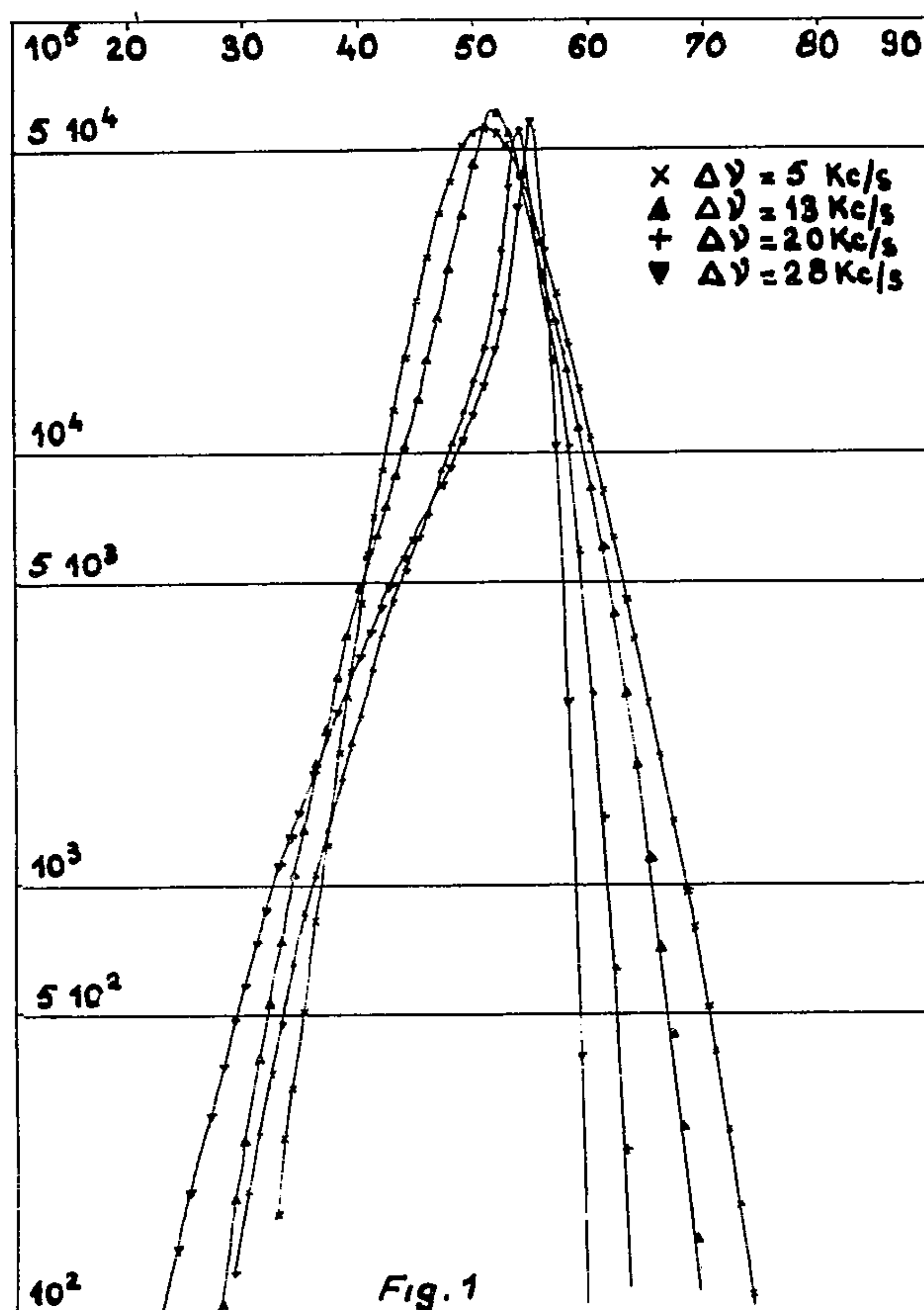


Fig. 1

2. La méthode consiste à échantillonner la fonction étudiée X (t) à des instants t_i suffisamment espacés pour que les échantillons X (t_i) soient pratiquement indépendants et pendant un temps assez long pour que leur

nombre soit très grand. La distribution de ces échantillons donne la loi de probabilité $p(x)$ de $X(t)$.

3. L'appareil comprend essentiellement un échantillonneur et un sélecteur. Les échantillons sont obtenus sur la plaque d'une pentode ordinairement bloquée par une forte tension négative sur le suppressor et qu'on débloque régulièrement par un générateur d'impulsions. Le signal à étudier est appliqué sur la grille de cette lampe. Le sélecteur à 100 canaux utilisé classe les impulsions de sortie selon leur hauteur, chaque canal étant

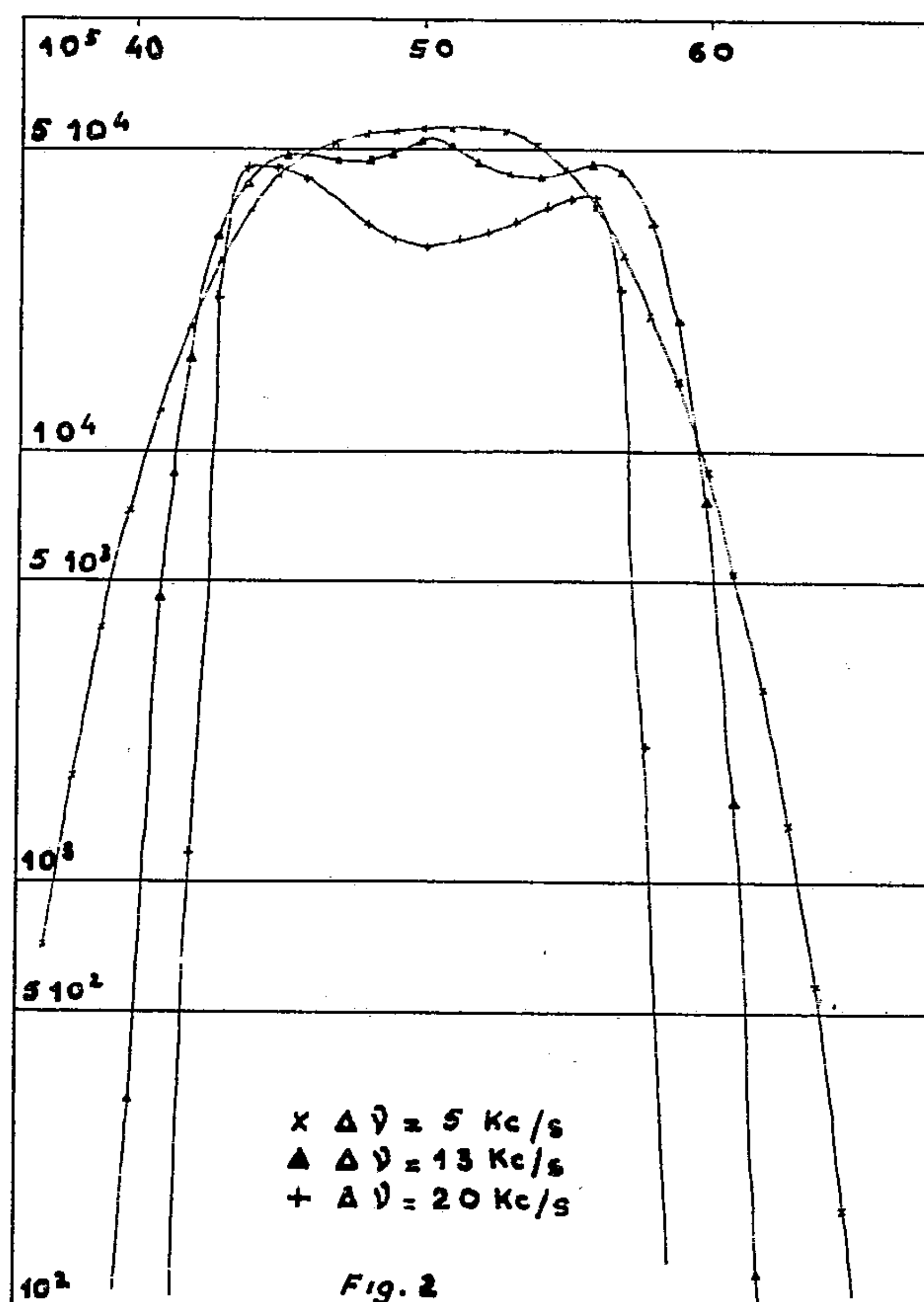
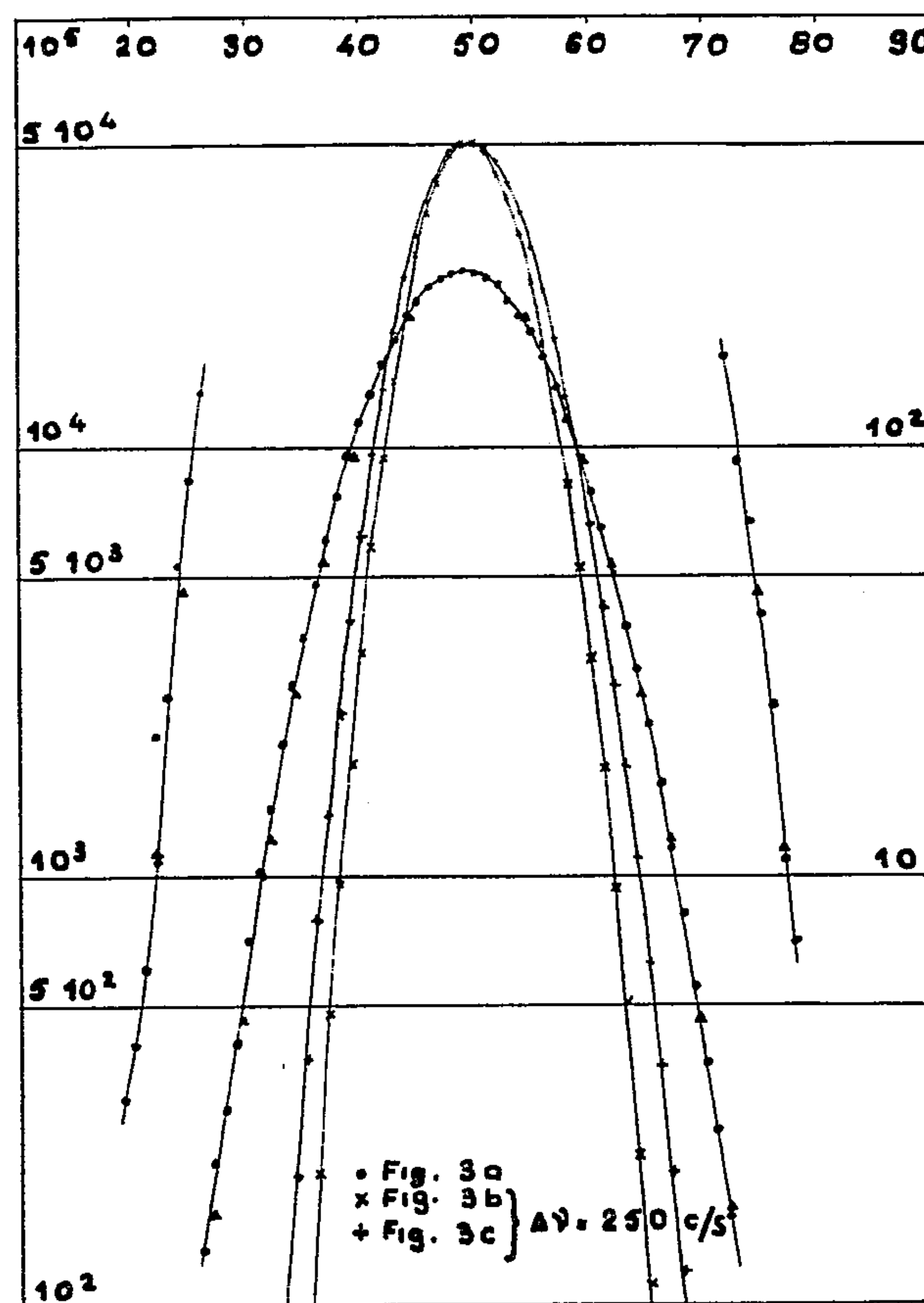


Fig. 2

défini par une hauteur d'impulsions V (à dV près). Un calculateur donne le nombre d'impulsions reçues par chaque canal, et en divisant par le nombre total d'impulsions reçues par le sélecteur, on peut avoir rapidement de nombreux points de la courbe de probabilité.

4. *Résultats.* — Ils sont représentés sur les figures. On a porté en abscisse le numéro du canal et en ordonnée le nombre de coups correspondant. Les quatre courbes de la figure 1 correspondent à un bruit gaussien ayant subi une détection approximativement quadratique à une alternance et un filtrage autour de 22 kc/s par des filtres de largeurs de bande à 3 dB respectives de 28, 20, 13, 5 kc/s. On constate l'évolution vers la loi de Gauss pratiquement atteinte (*fig.* 3 *b*) lorsque la largeur

de bande du filtre est de 250 c/s (circuit accordé avec un Q voisin de 100). Les figures 2 et 3 *c* correspondent au cas où le bruit, au lieu d'être détecté, a subi un écrêtage presque parfait. La figure 3 *a* représente le résultat



obtenu avec le bruit initial (bruit thermique). La courbe expérimentale (points ronds) est très proche d'une parabole (points triangulaires) représentant la loi de Gauss en coordonnées semi-logarithmiques.

(*) Séance du 8 juin 1960.
(1) B. Picinbono, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1174.

(Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Étude d'un tachymètre électronique, de précision, adapté à la mesure de la vitesse des moteurs asynchrones à bagues.* Note (*) de M. **César Curie**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs exposent le principe de base d'un tachymètre de précision mesurant la vitesse d'un moteur asynchrone, à partir de l'intégration de la fréquence rotorique.

Dans de précédentes Notes [1] nous avons rappelé le principe de réglage et de régulation de vitesse d'un moteur asynchrone à bagues. Nous avons été amenés, pour ces différentes études, à construire un dispositif de mesure de vitesse, précis, faisant l'objet de la présente Note.

On sait que la vitesse d'un moteur asynchrone d'induction est liée à la fréquence rotorique par la relation

$$(f_{\text{rotor}}) = g \times (f_{\text{stator}}) = g \times \frac{p\mathrm{N_S}}{60} \qquad (\mathrm{N_S},\ \text{vitesse-synchrone}),$$

$$g\mathrm{N_S} = (\mathrm{N}r) \qquad (\text{vitesse relative}),$$

donc

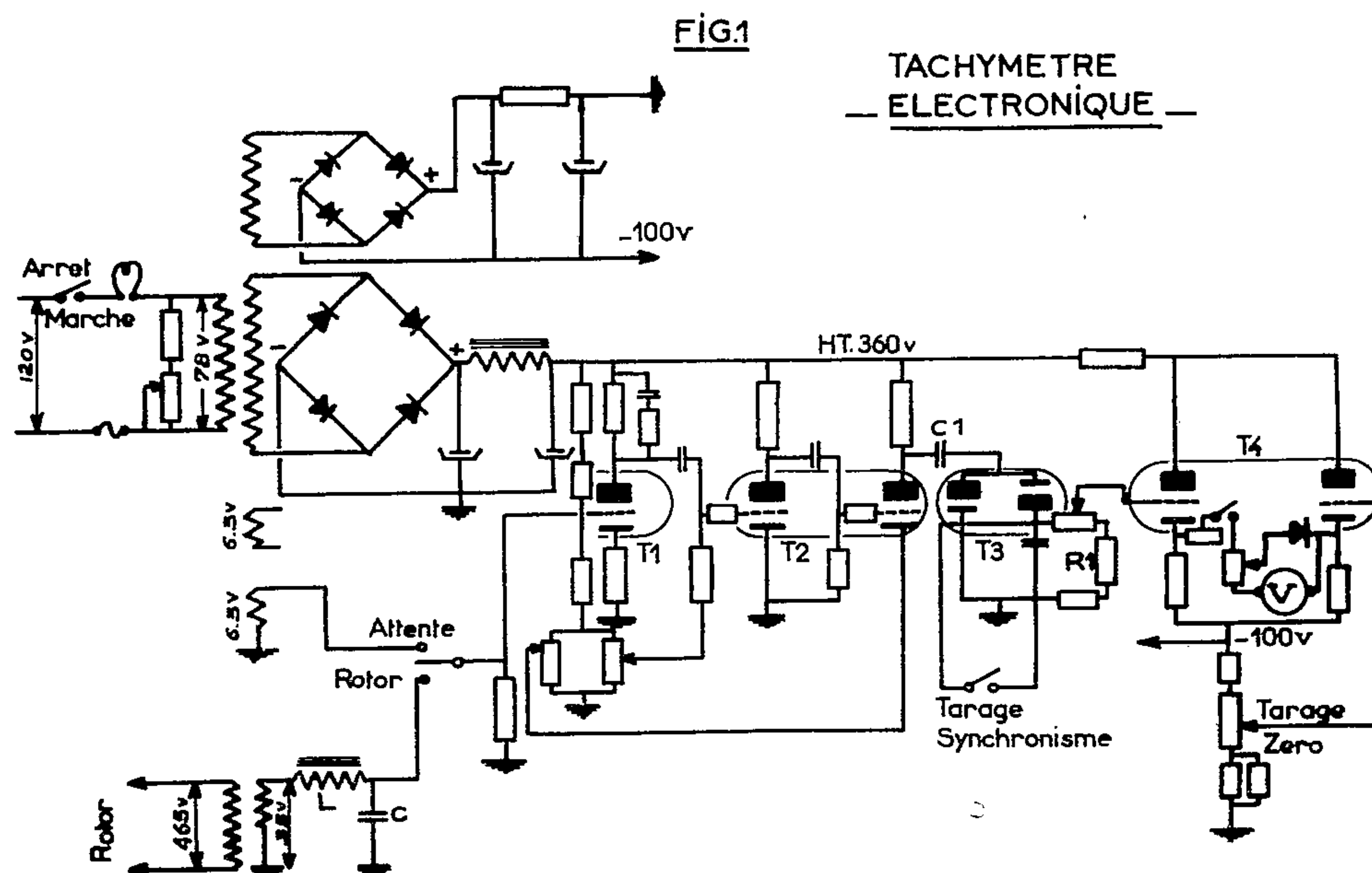
$$(f_{\text{rotor}}) = \frac{p(\mathrm{N}r)}{60} = \frac{p[\mathrm{N_S} - \mathrm{N_M}]}{60} \qquad (\mathrm{N_M},\ \text{vitesse-moteur}).$$

La mesure de la vitesse est, ainsi, ramenée à une mesure de fréquence. La gamme de fréquence utilisée s'étend de 50 p/s à une valeur minimale, de l'ordre de 2 ou 3 p/s, correspondant à la vitesse maximale du moteur. La lecture, devant se faire sur un voltmètre à cadre, on a choisi un intégrateur à diodes qui est linéaire avec la fréquence, sous condition que le produit $R_1 C_1 \omega \leqq 1$.

Le fait de prendre, comme signal de mesure, la tension qui apparaît aux bornes du rotor du moteur asynchrone, exige l'utilisation, au préalable, d'un circuit de « mise en forme », de façon que l'intégrateur à diodes soit soumis à une tension d'amplitude rigoureusement constante. Ce circuit de « mise en forme » comprend deux parties distinctes : Un circuit RLC qui égalise sensiblement la tension alternative du rotor, et un tube, double triode, qui fonctionne par tout ou rien et fournit des signaux carrés à l'intégrateur.

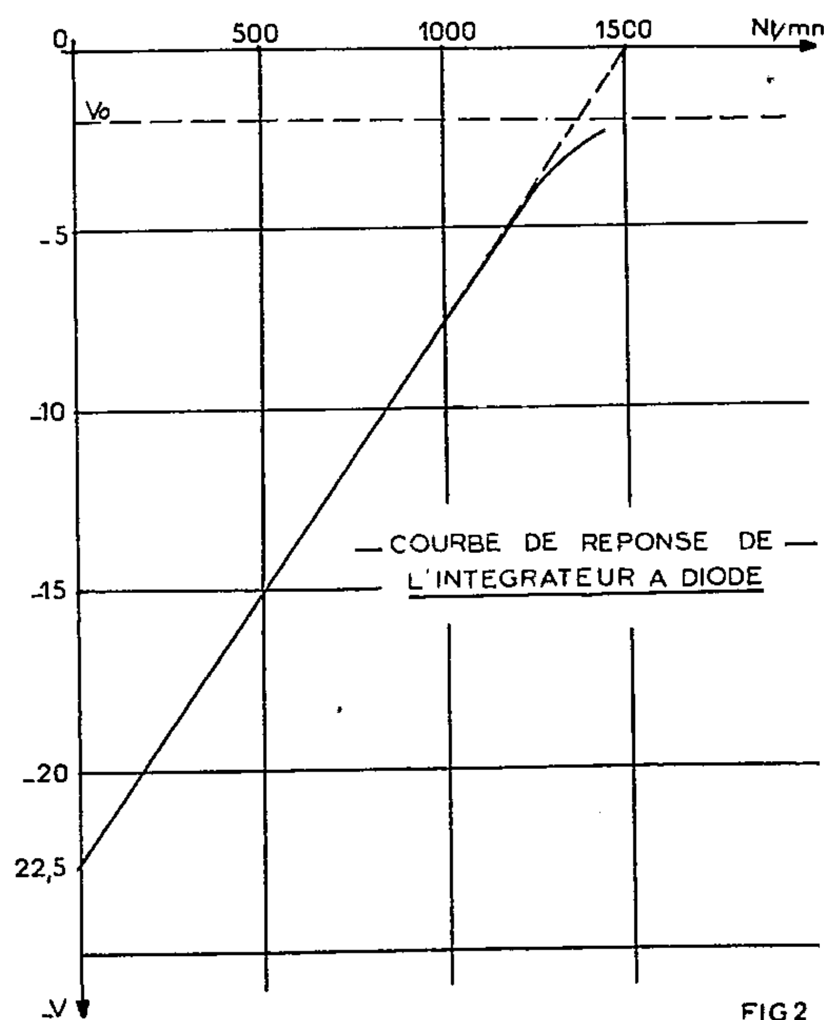
Nous voyons, sur la figure 1 (*à gauche et en bas*), un transformateur d'isolement suivi d'un filtre LC. Celui-ci est accordé au voisinage de 10 p/s et ce circuit résonnant est amorti par la résistance de fuite de la grille du tube amplificateur T_1. Cet ensemble, circuit résonnant amorti et tube amplificateur, transforme la tension rotorique, essentiellement variable en fonction de la vitesse, en une tension sensiblement constante. La double triode écrêteuse T_2 fournit alors un signal carré symétrique qui est appliqué à la double diode T_3.

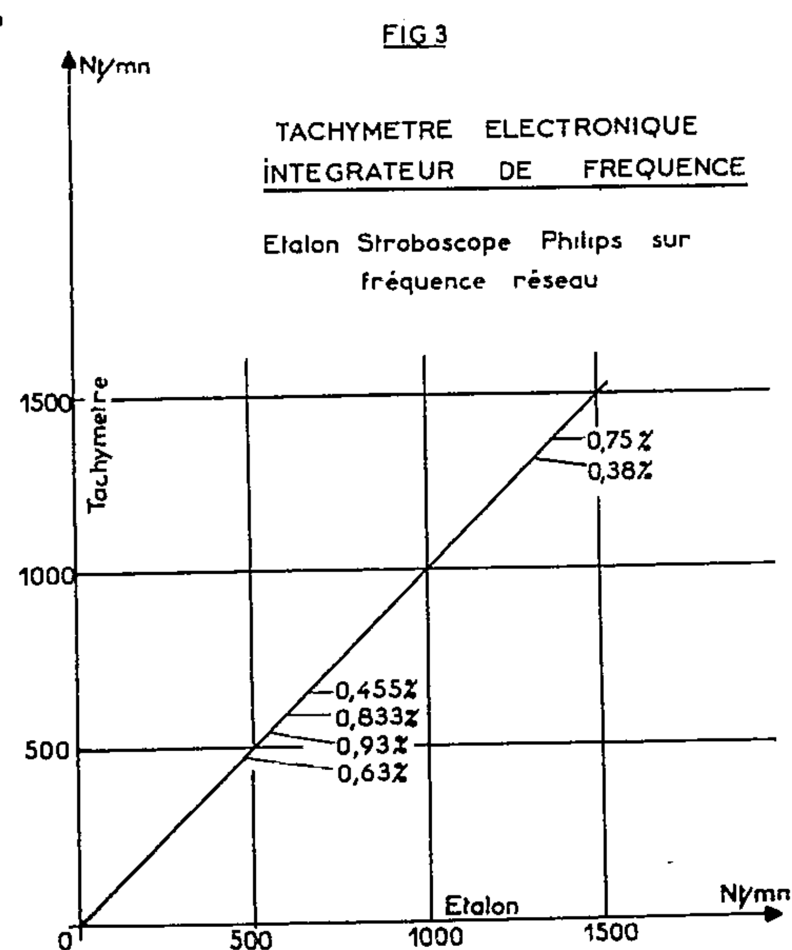
La valeur des éléments R_1 et C_1, de l'intégrateur, assure à celui-ci une linéarité satisfaisante. On a remarqué, néanmoins, une légère courbure à l'extrémité inférieure de la gamme de fréquence. Ceci vient du fait qu'il



existe, aux bornes de l'intégrateur, une tension résiduelle de l'ordre du volt, due au courant, d'origine thermoionique, de la diode à travers la résistance R_1.

Une sortie, à basse impédance, par cathode-follower, et une contre-batterie, constituées par la double triode T_4 assurent la déviation d'un





appareil de mesure, robuste, propre à entrer dans la constitution d'un équipement portatif.

Une diode au germanium, dont le seuil de conduction est réglé par le curseur d'un potentiomètre, est placée aux bornes de l'appareil de mesure et atténue, en grande partie, l'effet de la tension résiduelle précitée.

Nous avons représenté (*fig.* 2), la tension aux bornes de l'intégrateur en fonction de la vitesse. Nous observons, facilement, en fin de gamme, l'influence de la tension résiduelle. Celle-ci peut, d'ailleurs, être réduite dans de grandes proportions en sous-chauffant la diode.

La figure 3 représente l'étalonnage de l'appareil qui a été effectué au moyen d'un stroboscope, synchronisé sur la fréquence du réseau; celle-ci peut constituer une base suffisante d'étalonnage, sa stabilité ayant été vérifiée pendant les mesures.

L'étalonnage permet d'observer que l'effet de correction de la diode, placée aux bornes de l'appareil, est efficace, et que la courbe de réponse s'est redressée vers les vitesses comprises entre 1200 et 1500 t/mn.

Par ailleurs, on constate que l'erreur relative, observée pour différents points de mesure, est inférieure à 1 % et qu'elle présente une valeur maximale dans le premier tiers de l'échelle.

Comme la courbe de réponse de l'ensemble diode d'intégration et suiveur de cathode, est linéaire, dans cette région, on peut supposer que l'erreur sur la mesure provient d'un défaut de linéarité entre la graduation et la déviation de l'appareil de mesure.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) M. TEISSIE-SOLIER, C. CURIE et J. ROUX, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 476; C. CURIE, *Ibid.*, 249, 1959, p. 2517.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Méthode de perturbation pour la propagation des ondes électromagnétiques dans un plasma remplissant partiellement un guide d'ondes circulaire.* Note (*) de M. **Lorenzo Cairó**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère un guide circulaire, le plasma étant disposé à son intérieur dans un tube concentrique. On trouve une relation qui relie la valeur de la constante de propagation aux diamètres des deux tubes concentriques. On se borne au mode fondamental du guide vide.

Si l'on prend un système d'axes rectangulaires tel que Oz soit parallèle à l'axe du guide, le champ magnétique polarisateur $\vec{H}_0$ étant dirigé selon cet axe, le tenseur $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ de Jancel-Kahan [1] se réduit à

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & -j\eta & 0 \\ j\eta & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}, \tag{1}$$

où les éléments de matrice sont fonctions de $\vec{H}_0$ et ω. Soient μ_1 la perméabilité magnétique du milieu plasma, ε_0, μ_0 les constantes de l'espace libre, r_0, le rayon du guide et r_1, celui du tube qui contient le plasma.

Supposons tout d'abord que le champ magnétique polarisant est nul. Dans ces conditions le plasma se comporte comme un milieu isotrope de constantes ε_2, μ_1. En considérant le mode de variation angulaire $\exp(j\Phi)$ et du plus bas ordre radial, on arrive à partir des équations de Maxwell avec les conditions aux limites appropriées, à

$$\frac{\beta^2}{\omega^2}\left(\frac{1}{\alpha_0^2} - \frac{1}{\alpha_1^2}\right)^2 = \left(\mu_1 \frac{F(\alpha_0 r_1)}{\alpha_1^2} - \mu_0 \frac{H(\alpha_0 r_1)}{\alpha_0^2}\right)\left(\varepsilon_2 \frac{F(\alpha_1 r_1)}{\alpha_1^2} - \varepsilon_0 \frac{G(\alpha_0 r_1)}{\alpha_0^2}\right), \tag{2}$$

où $\alpha_0^2 = \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 - \beta^2$, $\alpha_1^2 = \omega^2 \varepsilon_2 \mu_1 - \beta^2$, β est la constante de propagation [la dépendance de z étant du type $\exp(-j\beta z)$] et où

$$F(\alpha_1 r_1) = \frac{\alpha_1 r_1 J'_1(\alpha_1, r_1)}{J_1(\alpha_1 r_1)},$$

$$H(\alpha_0 r_1) = \alpha_0 r_1 \frac{J'_1(\alpha_0 r_1) Y'_1(\alpha_0 r_0) - J'_1(\alpha_0 r_0) Y'_1(\alpha_0 r_1)}{J_1(\alpha_0 r_1) Y'_1(\alpha_0 r_0) - J'_1(\alpha_0 r_0) Y_1(\alpha_0 r_1)},$$

$$G(\alpha_0 r_1) = \alpha_0 r_1 \frac{J'_1(\alpha_0 r_1) Y_1(\alpha_0 r_0) - J_1(\alpha_0 r_0) Y'_1(\alpha_0 r_1)}{J_1(\alpha_0 r_1) Y_1(\alpha_0 r_0) - J_1(\alpha_0 r_0) Y_1(\alpha_0 r_1)},$$

Notons que cette équation peut se mettre sous la forme

$$\beta^4 + b\beta^2 + c = 0,$$

avec

$$b = \frac{[(\varepsilon_0\mu_0 + \varepsilon_2\mu_1)(\mu_1\varepsilon_0 G + \mu_0\varepsilon_2 H) F - 2\varepsilon_0\mu_0\varepsilon_2\mu_1(F^2 + HG)]\omega^2 - (\varepsilon_2\mu_1 - \varepsilon_0\mu_0)^2}{(\mu_1 F - \mu_0 H)(\varepsilon_2 F - \varepsilon_0 G)},$$

$$c = \frac{\varepsilon_0\mu_0\varepsilon_2\mu_1\omega^4(\mu_0 F - \mu_1 G)(\varepsilon_0 F - \varepsilon_2 H)}{(\mu_1 F - \mu_0 H)(\varepsilon_2 F - \varepsilon_0 G)}.$$

Si l'on applique le champ polarisateur $\vec{H}_0$, il apparaît le tenseur (1) et, en conséquence, une perturbation de la constante de propagation du milieu, comme résultat de l'introduction du terme η et du changement de ε_2 en ε_1 pour les composantes transversales de l'induction électrique. On obtient par une méthode de perturbation (2)

$$(3) \qquad \partial\beta = -\frac{\omega}{2\Delta} 2\pi \int_0^{r_1} \left\{ (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\vec{E}_t.\vec{E}_t^* + j\eta\left(\vec{k} \wedge \vec{E}_t\right)\vec{E}_t^* \right\} r\,dr,$$

où

$$\Delta = 2\pi \int_0^{r_1} \vec{k}\left(\vec{H}_t \wedge \vec{E}_t^*\right) r\,dr.$$

Pour éviter le calcul de Δ, toujours très délicat, on peut faire appel à un calcul de perturbation qui permet de trouver $d\beta/dr_1$, car cette valeur s'obtient en résolvant (2) pour différentes valeurs de r_1.

Faisons maintenant varier le rayon du plasma cylindrique de r_1 en le portant à $r_1 + dr_1$ et en changeant ε_0, μ_0 en ε_2, μ_1 respectivement, dans la région $r_1 < r < r_1 + dr_1$. En tenant compte de la continuité des composantes E_Z, E_Φ, H_Z, H_Φ et des relations $(E_r)_0 = \varepsilon_2/\varepsilon_0 (E_r)_i$; $(H_r)_0 = \mu_1/\mu_0 (H_r)_i$, la formule de perturbation s'écrit

$$\partial\beta = -\frac{\omega}{2\Delta}\left\{ (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)\left[|E_Z|^2 + |E_\Phi|^2 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0}|(E_r)_i|^2 \right] + (\mu_1 - \mu_0)\left[|H_Z|^2 + |H_\Phi|^2 + \frac{\mu_1}{\mu_0}|(H_r)_i|^2 \right] \right\} 2\pi r_1\,dr_1,$$

compte tenu des relations

$$j\alpha^2 E_r = j\frac{\omega\mu}{r} H_Z + \beta\frac{\partial E_Z}{\partial r} j, \qquad \alpha^2 H_r = -j\frac{\omega\varepsilon}{r} E_Z + \beta\frac{\partial}{\partial r} H_Z,$$

$$j\alpha^2 E_\Phi = -\omega\mu\frac{\partial H_Z}{\partial r} + j\beta\frac{E_Z}{r}, \qquad j\alpha^2 H_\Phi = \omega\varepsilon\frac{\partial E_Z}{\partial r} + j\frac{\beta}{r} H_Z,$$

et de

$$E_Z(r) = AJ_1(\alpha_1 r), \qquad H_Z = jcE_Z \qquad (r < r_1)$$

on obtient

$$\frac{\partial\beta}{\partial r_1} = -\frac{\omega E_Z^2(r_1)}{2\alpha_1^4 r_1^2 \Delta}\left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)\left\{ \alpha_1^4 r_1^2 + (\beta - \omega\mu_1 c F(\alpha_1 r_1))^2 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0}(\omega\mu_1 c - \beta F(\alpha_1 r_1))^2 \right\} + (\mu_1 - \mu_0)\left\{ \alpha_1^4 r_1^2 c + (c\beta - \omega\varepsilon F(\alpha_1 r_1))^2 + \frac{\mu_1}{\mu_0}(\beta c F(a_1 r_1) - \omega\varepsilon) \right\} \right] 2\pi r_1$$

Pour le numérateur de (3)

$$\int_0^{r_1} \vec{E}_t.\vec{E}_t^* r\,dr = \frac{1}{\alpha_1^4}\left\{ (\omega^2\mu_1^2 c^2 + \beta^2)\int_0^{r_1}\left[\left(\frac{\partial E_Z}{\partial r}\right)^2 + \frac{E_Z^2}{r^2}\right] r\,dr - 4\omega\mu_1 c\beta \int_0^{r_1} E_Z \frac{\partial E_Z}{\partial r}\,dr \right\},$$

$$\int_0^{r_1} \left(\vec{k} \wedge \vec{E}_t\right)\vec{E}_t^* = \frac{2}{\alpha^4}\left\{ j\omega\mu_1 c\beta \int_0^{r_1}\left[\left(\frac{\partial E_Z}{\partial r}\right)^2 + \frac{E_Z^2}{r^2}\right] r\,dr - j(\omega^2\mu_2 c^2 + \beta^2)\int_0^{r_1} E_Z \frac{\partial E_Z}{\partial r}\,dr \right\}.$$

Or

$$\int_0^{r_1}\left[\left(\frac{\partial E_Z}{\partial r}\right)^2+\frac{E_Z^2}{r^2}\right]r\,dr=A^2\int_0^{r_1}\left[\left(\frac{\partial J(\alpha_1 r)}{\partial(\alpha_1 r)}\right)^2+\frac{J_1^2(\alpha_1 r)}{(\alpha_1 r)^2}\right]\alpha_1 r\,d(\alpha_1 r)$$
$$=\frac{(\alpha_1 r_1)^2}{2}\left\{\frac{J_1'^2(\alpha_1 r_1)}{J_1^2(\alpha_1 r_1)}+\frac{2}{\alpha_1 r_1}\frac{J_1'(\alpha_1 r_1)}{J_1(\alpha_1 r_1)}+\left(1-\frac{1}{(\alpha_1 r_1)^2}\right)\right\}E_Z^2(r_1)$$

donc finalement

$$(4)\quad \partial\beta=\frac{\left\{r_1\left(\frac{\partial\beta}{\partial r}\right)_1\left\{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\left[(\omega^2\mu_1^2c^2+\beta^2)Q-2\omega\mu_1 c\beta\right]+\eta\left[(\omega^2\mu_1^2c^2+\beta^2)-2\omega\mu_1 c\beta Q\right]\right\}\right\}}{\left\{(\varepsilon_2-\varepsilon_0)\left\{\alpha_1^4 r_1^2+(\beta-\omega\mu_1 c\,F(\alpha_1 r_1))^2+\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0}(\omega\mu_1 c-\beta\,F(\alpha_1 r_1))^2\right\}+(\mu_1-\mu_0)\left\{\alpha_1^4 r_1 c+(c\beta-\omega\varepsilon_2 F(\alpha_1 r_1))^2+\frac{\mu_1}{\mu_0}(\beta c\,F(\alpha_1 r_1)-\omega\varepsilon_2)^2\right\}\right\}}.$$

où

$$Q=F(\alpha_1 r_1)+\frac{F^2(\alpha_1 r_1)}{2}+\frac{\alpha_1^2 r_1^2-1}{2}\qquad \text{et}\qquad c=\frac{\frac{\omega\varepsilon_0}{\alpha_0^2}G(\alpha_0 r_1)-\frac{\omega\varepsilon_2}{\alpha_1^2}F(\alpha_1 r_1)}{\beta\left(\frac{1}{\alpha_0^2}-\frac{1}{\alpha_1^2}\right)},$$

Les calculs numériques sont en cours, et feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) R. Jancel et T. Kahan, *Nuovo Cimento*, 12, 1954, p. 573.

(2) T. Kahan, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 536; H. Suhl et L. R. Walker, *Bell Syst. Tech. J.*, 1954, p. 1133.

OPTIQUE. — *Images en éclairage partiellement cohérent dans le cas de faibles contrastes.* Note (*) de MM. **Serge Slansky** et **André Maréchal**, présentée par M. Armand de Gramont.

La formation des images en éclairage partiellement cohérent peut, dans l'approximation des faibles contrastes, s'exprimer simplement par une convolution entre l'objet et l'image d'un point. Diverses applications sont étudiées, pour des objets d'amplitude et des objets de phase. On obtient des formules simples pour le calcul de l'influence des aberrations sur la qualité des images.

L'expression de la formation des images en éclairage partiellement cohérent [(1) à (5)] peut être simplifiée dans le cas où l'objet a un contraste suffisamment faible (6), (7). Il est notamment possible, comme nous le montrons, de représenter l'image d'un objet partiellement cohérent de faible contraste sous une forme qui se rattache directement à la représentation habituelle des propriétés d'un système optique par l'image d'un point. Soit Ω (M) la fonction de transmission complexe de l'objet, E (M′) la répartition d'amplitude complexe dans la tache de diffraction produite par une source élémentaire; E (M′) se déduit de la répartition d'amplitude complexe sur la pupille de l'instrument F (P), par

$$(1) \qquad E(M') = \int F(P) \exp(-ikP.M')\, dP, \qquad \text{avec} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Soit $\gamma\,(M_2 - M_1)$ le facteur de cohérence entre deux points de l'objet, dont la transformée de Fourier représente la répartition de luminance sur la source effective ε (C) (assimilable à la pupille du condenseur); on a

$$(2) \qquad \gamma(M_2 - M_1) = \int \varepsilon(C) \exp[ikC.(M_2 - M_1)]\, dC.$$

D'après les formules générales de la théorie de la cohérence partielle, la répartition des éclairements dans l'image est

$$(3) \qquad I(M') = \iint \gamma(M_2 - M_1)\, \Omega(M_1)\, E(M' - M_1)\, \Omega^*(M_2)\, E^*(M' - M_2)\, dM_1\, dM_2.$$

Si l'objet a un contraste assez faible, en posant

$$\Omega = 1 + \Omega', \qquad \text{avec} \quad |\Omega'|^2 \ll 1,$$

et de même

$$(4) \qquad E_c(M' - M_1) = \int \gamma(M_1 - M_2)\, E(M' - M_2)\, dM_2 = \int \varepsilon(P)\, F(P) \exp[-ikP.(M' - M_1)]\, dP.$$

l'expression (3) est, au second ordre près, équivalente à

$$(5) \qquad I(M') = I_0 + 2\mathcal{R} \int \Omega'(M)\, E(M' - M)\, E_c^*(M' - M)\, dM,$$

I_0 étant l'intensité correspondant à $\Omega' = 0$, et $\mathcal{R}$ désignant la partie réelle. On a aussi, au second ordre près, en posant

$$(6) \qquad E_c E^* + E_c^* E = 2A, \qquad E_c E^* - E_c^* E = B, \qquad E E_c^* = G,$$

$$(7) \qquad I(M') = \left| \int G(M' - M)\,\Omega(M)\,dM \right|^2,$$

$$(8) \qquad I(M') = \int A(M' - M)\,|\Omega(M)|^2 dM + \int B(M' - M)\arg[\Omega(M)]\,dM.$$

D'après (7) l'image est équivalente à celle d'un objet cohérent en remplaçant E (M') par G (M') dans l'image d'un point. D'après (8) l'image d'un objet d'amplitude est équivalente à celle d'un objet incohérent en prenant A (M') comme image d'un point; celle d'un objet de phase s'obtient en prenant B (M') comme image d'un point déphasant. La représentation ainsi obtenue de l'image d'un objet partiellement cohérent de faible contraste par une convolution entre l'objet et l'image d'un point permet de simplifier certains calculs et aussi d'étendre au cas de l'éclairage partiellement cohérent les critères de qualité des images basés sur la considération de l'image d'un point. La fonction $E_c(M')$ a une signification simple, c'est la répartition d'amplitude complexe dans la tache de diffraction obtenue quand on réduit l'ouverture de l'instrument à celle du système d'éclairage. Pour un instrument parfait à pupille circulaire, avec éclairage par un condenseur circulaire dont l'ouverture est σ fois celle de l'instrument, l'image d'un point est représentée (pour $\sigma \leqq 1$) par le produit des deux fonctions $2J_1(Z)/Z$ et $2J_1(\sigma Z)/(\sigma Z)$. Pour un instrument à contraste de phase, en supposant un anneau de phase très étroit dont le rayon est m fois celui de la pupille, l'image d'un point pour les objets de phase est de la forme $J_0(mZ).2J_1(Z)/Z$.

On peut étendre au cas de l'éclairage partiellement cohérent la méthode d'évaluation de l'influence des aberrations sur la qualité des images d'après la baisse relative, due aux aberrations, du maximum central d'intensité dans la tache image. On aura à considérer l'influence des aberrations sur la partie réelle ou sur la partie imaginaire de $E(0)\,E_c^*(0)$ selon qu'on s'intéresse aux objets d'amplitude ou aux objets de phase. Si les aberrations sont assez faibles, on peut développer la fonction $F(P) = \exp[ik\Delta(P)]$ par rapport à Δ; en désignant par $\overline{\Delta}$ et $\overline{\Delta^2}$ les moyennes de Δ et Δ^2 prises sur la pupille de l'instrument, par $\overline{\Delta}$ et $\overline{\Delta^2}$ les moyennes correspondantes prises sur la partie de la pupille de l'instrument comprise à l'intérieur du domaine défini par l'ouverture du condenseur, on obtient, en prenant pour unité les valeurs obtenues en l'absence d'aberration

$$(9) \qquad E(0) = 1 + ik\overline{\Delta} - \frac{1}{2}k^2\overline{\Delta^2}, \qquad E_c(0) = 1 + ik\overline{\Delta} - \frac{1}{2}k^2\overline{\Delta^2}.$$

L'influence des aberrations sur la qualité des images, dans le cas des

objets d'amplitude, sera déterminée par la valeur de

$$(10) \qquad 1 - \mathcal{R}\,E(0)\,E_c^*(0) = k^2\left[\frac{1}{2}\left(\overline{\Delta^2} + \bar{\Delta}^2\right) - \overline{\Delta}\,.\,\bar{\Delta}\right].$$

Quand l'ouverture du condenseur atteint ou dépasse celle de l'instrument, $\bar{\Delta}$ et $\bar{\Delta}^2$ se confondent avec $\overline{\Delta}$ et $\overline{\Delta^2}$, et l'on retrouve l'expression précédemment trouvée par A. Maréchal (8) dans le cas de l'éclairage incohérent. Quand l'ouverture du condenseur devient très petite, $\bar{\Delta}$ et $\bar{\Delta}^2$ tendent vers zéro car les aberrations deviennent négligeables et l'on retrouve le cas de l'éclairage cohérent. En exprimant Δ (P) à l'aide des coefficients d'aberration de divers ordres, l'expression (10) devient un polynome quadratique par rapport aux coefficients d'aberration, qui dépend du rapport de l'ouverture du condenseur à celle de l'instrument. On peut en déduire pour diverses conditions d'éclairage les meilleures conditions de correction ou les valeurs des tolérances pour différentes aberrations. On peut procéder d'une manière analogue pour les objets de phase, en considérant la partie imaginaire de E (0) E_c^* (0) au lieu de la partie réelle.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) F. ZERNIKE, *Physica*, 5, 1938, p. 785.
(2) H. H. HOPKINS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 217, 1953, p. 408.
(3) A. BLANC-LAPIERRE et P. DUMONTET, *Rev. Opt.*, 34, 1955, p. 1.
(4) M. BORN et E. WOLF, *Principles of Optics*, Pergamon Press, 1959.
(5) W. H. STEEL, *Proc. Phys. Soc.*, 249, 1959, p. 574.
(6) E. MENZEL, *Optik*, 15, 1958, p. 460.
(7) S. SLANSKY, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 13 S.
(8) A. MARÉCHAL, *Thèse* (*Revue d'Optique*, 1948).

OPTIQUE. — *Diffraction de Fresnel par le bord d'un écran semi-transparent et déphasant.* Note (*) de Mlle **Nicole Marchand**, MM. **Jean Faget** et **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs étendent au cas d'un écran semi-transparent et déphasant la construction géométrique qui permet, à partir de la spirale de Cornu, un tracé rapide de la figure de diffraction de Fresnel par le bord d'un écran et une discussion commode des phénomènes.

La figure de diffraction de Fresnel par le bord d'un demi plan *opaque* peut être commodément calculée en utilisant la spirale de Cornu, d'équations paramétriques

$$\xi=\int_0^v \cos\frac{\pi v^2}{2}\,dv, \qquad \eta=\int_0^v \sin\frac{\pi v^2}{2}\,dv \quad (\textit{fig. } 1).$$

Il est bien connu que l'amplitude complexe en un point P situé à la distance $\overline{PP_0} = x$ du bord de l'ombre géométrique (x positif si P est dans l'ombre géométrique) est représentée par le vecteur $\overrightarrow{JM}$ d'origine fixe J et d'extrémité M, l'arc $\widehat{OM}=v$ étant proportionnel à $x\left(v=x\sqrt{2a/b(a+b)\lambda}\right)$ [1].

Kastler [2] a montré que dans le cas d'un *demi-plan transparent demi-onde*, l'amplitude complexe en P correspondant au point M de la spirale est représentée, dans les mêmes conditions que pour le demi-plan opaque, par le vecteur $\overrightarrow{OM}$, le vecteur amplitude dans la zone éclairée, loin de la limite géométrique, étant dans ce cas $\overrightarrow{OJ'}$.

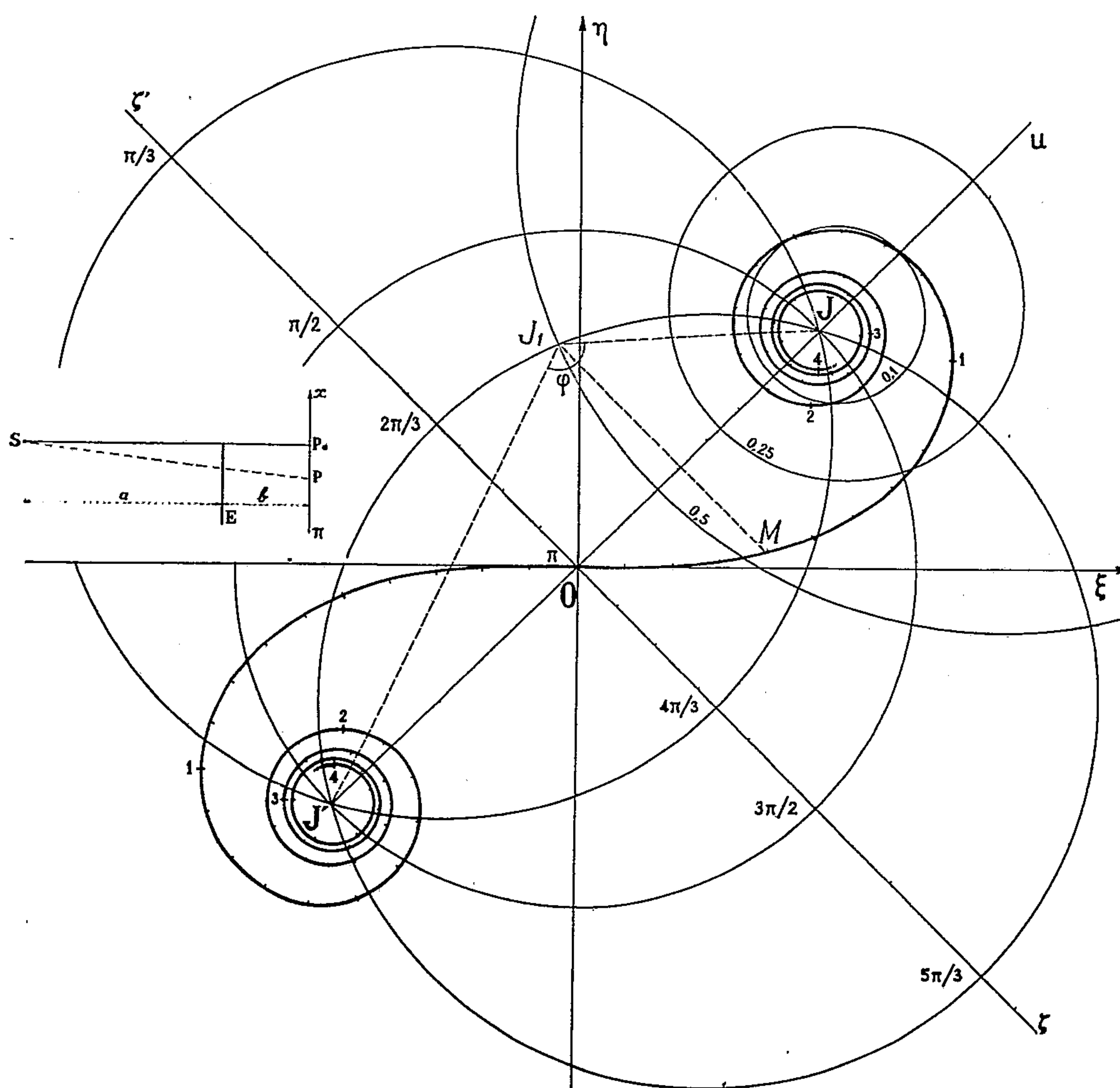
L'étude du cas *d'un demi-plan semi-transparent et déphasant*, tel que l'amplitude de l'onde transmise par l'écran soit égale à celle de l'onde incidente multipliée par $t\,e^{-j\varphi}$, se présente moins simplement. Comme c'est le cas le plus courant en Optique électronique, différents auteurs ont tracé, par des procédés de calcul numérique, quelques courbes d'intensité de la figure de diffraction pour certaines valeurs de t et de φ [3]. Mais un tel procédé est long et se prête mal à une discussion.

Nous avons démontré [4] qu'il était possible d'étendre au cas d'un demi-plan semi-transparent et déphasant la construction énoncée pour le demi-plan opaque ou le plan transparent demi-onde : pour chaque transparence complexe $t\,e^{-j\varphi}$, il existe, dans le plan de la spirale, un point J_1 tel que $\overrightarrow{J_1M}$ représente l'amplitude au point P correspondant à M. J_1 se réduit à J pour l'écran opaque, à o pour l'écran transparent demi-onde. L'amplitude dans la zone libre, loin de l'ombre géométrique du bord de l'écran est représentée par $\overrightarrow{J_1J'}$ (*fig.* 1).

Le point J_1 est défini d'une manière simple : pour un écran de trans-

parence complexe $te^{-j\varphi}$, le segment J'J est vu du point J_1 sous l'angle $+\varphi$, tandis que $J_1J/J_1J' = t$ (*fig.* 1).

Le lieu des points J_1 pour lesquels $\varphi = \text{Cte}$ est une portion de cercle s'appuyant sur J et J'; si $\varphi = \pi$, le cercle se réduit à J'J, et sa portion utile est OJ; si $\varphi = 0$, le cercle se réduit à la demi-droite Ju.



Le lieu des points J_1 pour lesquels $t = \text{Cte}$ est un cercle entourant J, et défini par la condition $J_1J/J_1J' = t < 1$; si $t = 1$, ce cercle se réduit à la droite $\xi\xi'$; si $t = 0$, il se réduit au point J.

Les deux familles de cercle sont orthogonales.

Nous avons tracé sur la figure quelques-uns de ces lieux de manière à constituer un embryon de quadrillage, et sur les bissectrices de $O\xi$ et $O\eta$, nous avons porté les points correspondant respectivement à $t = 0{,}1$, $t = 0{,}2$, etc. et à $\varphi = 0{,}1$, $\varphi = 0{,}2$, etc. Le point J_1 correspondant à des valeurs quelconques de t et de φ peut être rapidement mis en place. Par cette méthode, le tracé de la courbe d'intensité des franges de diffraction, se

fait avec la même commodité que pour le demi-plan opaque, et la discussion est aussi simple.

Diagramme réel et diagramme virtuel. — La figure 1 suppose que le plan d'observation est *après* le demi-plan (*diagramme réel*). Avec un viseur, il est possible d'observer la figure de diffraction *avant* le demi-plan (*diagramme virtuel*). Une analyse simple montre que le diagramme virtuel pour une transparence $t e^{-j\varphi}$ est identique au diagramme réel pour une transparence $t e^{-j(2\pi-\varphi)}$; les points J_1 correspondants sont symétriques par rapport à JJ'.

On note que le diagramme virtuel diffère, en général, du diagramme réel, sauf lorsque $\varphi = 0$ ou π, ou lorsque $t = 0$. Lorsque $t = 1$, la figure de diffraction est la même pour le diagramme réel et le diagramme virtuel, à une symétrie près autour de l'ombre géométrique du bord de l'écran.

Remarque. — Les résultats prévus par la théorie sont bien vérifiés en Optique. Ces phénomènes sont aussi couramment observés en optique électronique; en particulier, l'image du bord d'un film mince, dans un microscope électronique, montre, par défaut de mise au point, des *franges de diffraction réelles* (*surfocalisation*) ou *virtuelles* (*sous focalisation*).

Pour une défocalisation faible, inférieure à quelques dizaines de microns, il ne semble pas que la théorie ci-dessus rende compte des phénomènes. Ce résultat est vraisemblablement lié au fait que, en optique électronique, il n'existe pas de bord d'écran net à l'échelle de la longueur d'onde associée aux électrons. L'existence d'une zone de transition peut expliquer les écarts observés. La construction présentée ici donne des résultats corrects lorsque la défocalisation devient grande.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) *Voir* par exemple, G. BRUHAT, *Optique*, Masson, Paris, p. 190.

(2) A. KASTLER, *Revue d'Optique*, 29, 1950, p. 307-312.

(3) HILLIER et RAMBERG, *J. Appl. Phys. U. S. A.*, 18, 1947, p. 48-71.

(4) La démonstration, d'ailleurs simple, ne pouvant trouver place dans le cadre de cette Note, sera présentée dans une publication plus détaillée.

(*Laboratoire d'Optique Électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre d'absorption de l'alcool méthylique dans l'ultraviolet extrême.* Note (*) de Mlle **Livia Sanson** et Mme **Nicole Damany-Astoin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre d'absorption de l'alcool méthylique a été étudié entre 180 et 1000 Å. Les différentes absorptions continues observées sont attribuées à des processus d'ionisation ou de dissociation.

Le spectre d'absorption de l'alcool méthylique dans l'ultraviolet lointain n'a encore fait l'objet que d'un nombre assez restreint de travaux : étude qualitative par Price (1) entre 2 000 et 1000 Å, et déduction du premier potentiel d'ionisation à partir de la convergence des séries de Rydberg, mesuré par Ogawa et Cook (2) des coefficients d'absorption pour une trentaine de points, dans la région comprise entre 1750 et 500 Å.

Par des mesures de photoionisation, Inn (3) d'une part et Watanabe (4) d'autre part sont arrivés à la valeur du premier potentiel d'ionisation. Par impacts d'électrons et spectrographie de masse Cumming (5) a déterminé les potentiels d'apparition des ions CH_3OH^+, CH_2OH^+, HCO^+, CH_3^+, etc. Utilisant une technique analogue, L. Friedman, F. A. Long et M. Wolfsberg (6) purent confirmer la plupart des résultats obtenus par Cumming. En ce qui concerne le point de vue théorique, seul Mulliken (7) à notre connaissance, a esquissé la structure électronique de la molécule CH_3OH, et évalué les différents potentiels d'ionisation.

L'appareillage et la méthode expérimentale de cette étude restent les mêmes que ceux précédemment décrits (8), (9). L'alcool méthylique était purifié par distillations fractionnées répétées avant d'être admis dans le corps du spectrographe à une pression variant de 1 à 5.10^{-2} mm Hg, contrôlée à l'aide d'un micromanomètre à membrane.

La figure représente l'ensemble du spectre, où l'on a porté k_ν en fonction de ν, k_ν étant défini par la relation $I = I_0\, e^{-k_\nu x}$ (I_0, intensité incidente; I, intensité transmise; x, chemin optique en centimètres).

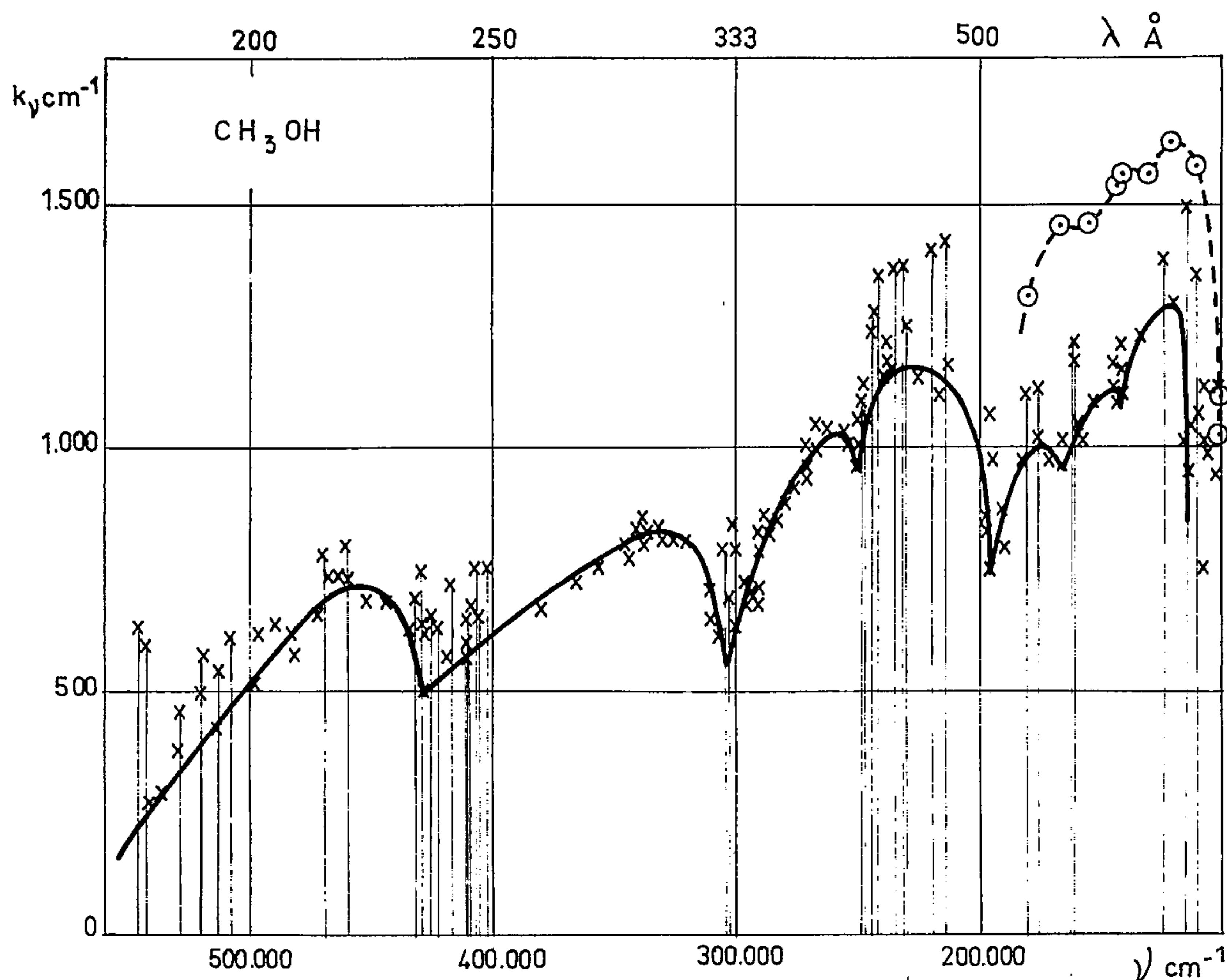
La courbe joignant les points les plus bas, donne, en première approximation, l'absorption continue. La courbe en pointillés a été tracée d'après les résultats obtenus par Ogawa et Cook (2).

L'absorption continue présente un certain nombre de discontinuités qui correspondent à des phénomènes d'ionisation ou de dissociation.

Nous rappellerons d'abord l'existence d'un premier potentiel d'ionisation observé à 10,85 eV par spectroscopie (1) et photoionisation (4), la méthode par impacts d'électrons conduisant à une valeur un peu plus élevée (6). D'après Mulliken (7) ce premier potentiel d'ionisation doit correspondre à l'orbitale de non-liaison $2x$ de l'atome d'oxygène. Un second potentiel d'ionisation a été observé en spectrographie de masse par Collin (10) à 12,82 eV, tout à fait à la limite de notre spectre, correspondant proba-

blement à l'ionisation d'un électron π attaché au groupe CH_3; cette valeur est d'ailleurs très voisine de celle obtenue ([11]) pour l'ionisation de l'électron correspondant dans CH_4 (12,99 eV).

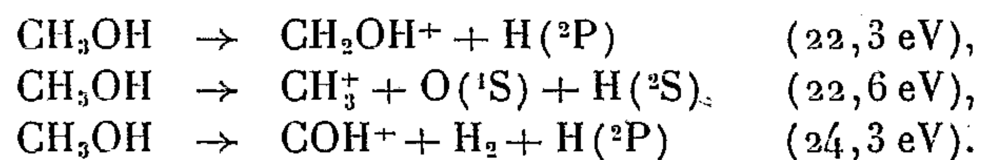
Les discontinuités que nous observons à 14,3 et 17,6 eV, proviennent respectivement de l'ionisation des électrons sur les orbitales y' et z' des liaisons O—C et O—H, les valeurs prédites par Mulliken sont 16 et 17,5 eV, et celles déterminées par spectrographie de masse 14,05, 16,06 eV.



La discontinuité observée à 20,8 eV pourrait être due à l'ionisation de l'orbitale s de CH_3, Mulliken indique la valeur théorique de 22 eV, tandis que la spectrographie de masse donne 18,85 eV.

La discontinuité présentée par la courbe à 31 eV s'interpréterait comme une ionisation des orbitales $2s$ de l'oxygène, pour laquelle Mulliken avait prédit une énergie de 32 eV. D'une façon générale, nous pouvons noter que les valeurs prévues par cet auteur pour les différents potentiels d'ionisation de l'alcool méthylique, sont supérieures à celles que fournit l'expérience; ceci peut s'expliquer par le fait qu'il n'a pas tenu compte, dans ses évaluations, de l'effet d'environnement sur l'électron considéré, qui peut être important, même s'il s'agit d'un électron de non liaison, ou encore de ce que certaines orbitales ne se trouvent plus strictement localisées (orbitales s de CH_3 par exemple), mais légèrement perturbées par les orbitales voisines (orbitales de liaison C—O).

Nous observons encore trois discontinuités; la première à 24,3 eV pourrait correspondre à l'un des processus suivants :



$$CH_3OH \rightarrow CH_2OH^+ + H(^2P) \qquad (22,3\ \text{eV}),$$
$$CH_3OH \rightarrow CH_3^+ + O(^1S) + H(^2S) \qquad (22,6\ \text{eV}),$$
$$CH_3OH \rightarrow COH^+ + H_2 + H(^2P) \qquad (24,3\ \text{eV}).$$

Enfin les deux dernières discontinuités, observées à 37,5 et 53 eV, signifieraient une double ionisation accompagnée ou non de dissociation. L'absence de toute autre donnée pour ces énergies ne nous permet pas d'établir quelles transitions se trouvent mises en jeu.

(*) Séance du 8 juin 1960.
(1) *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 256.
(2) *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 747.
(3) *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1194.
(4) *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 542.
(5) *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 787.
(6) *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 613.
(7) *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 506.
(8) N. Astoin, *J. Rech. C. N. R. S.*, nº 38, 1957, p. 1.
(9) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1824.
(10) Communication personnelle.
(11) R. W. Ditchburn, *Proc. Roy. Soc.*, A 229, 1955, p. 44.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la structure de métallo-hexanitrites déterminée par absorption infrarouge.* Note de MM. **Yves Puget** et **Clément Duval**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre d'absorption infrarouge permet aisément de distinguer entre sels complexes et sels doubles ou triples en Chimie minérale. La présente étude relative à huit métallo-hexanitrites indique que tous les corps envisagés sont des complexes de Werner à structure octaédrique.

Il est encore parfois fort difficile de déterminer, avec précision, la structure moléculaire de certains corps de poids moléculaire élevé. En particulier, la distinction entre les nitrites triples et les complexes hexanitrés n'est pas réalisée définitivement; ainsi, on pourrait supposer que le sel de Ball utilisé pour le dosage du sodium et que certains écrivent sous forme de sel triple $6NaNO_2.9CsNO_2.5Bi(NO_2)_3$ puisse prendre une forme complexe telle que $Na_6Cs_3[Bi(NO_2)_6]_5$; les nitrites, en effet, donnent des complexes extrêmement stables conformément à la règle bien connue d'Abegg et Bodländer.

Le groupement NO_2 des nitrites figurant dans les sels simples, donne conformément aux prévisions, trois bandes actives en absorption : ν_1 vibration symétrique vers 1225 cm^{-1}, ν_2 vibration de déformation vers 830 cm^{-1} et ν_3 vibration antisymétrique vers 1330 cm^{-1}. En accord aussi avec les calculs, nous pouvons aussi nous attendre, en raison de la structure octaédrique probable, à un maximum d'absorption supplémentaire entre 22 et 26 μ. C'est pourquoi nous avons fait les enregistrements sur poudre (au besoin agglomérée avec du nujol ou de l'hexachlorobutadiène) avec deux spectromètres Perkin-Elmer, l'un équipé avec optique de chlorure de sodium, l'autre avec optique de bromure de césium.

Les corps préparés ayant donné des spectres d'absorption acceptables sont les suivants :

1. Cobalt-3 hexanitrite de césium $Cs_3[Co(NO_2)_6]$.
2. Cobalt-3 hexanitrite de sodium-potassium $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.
3. Nickel-2 hexanitrite de calcium-potassium $CaK_2[Ni(NO_2)_6].3H_2O$.
4. Fer-2 hexanitrite de plomb-sodium $PbNa_2[Fe(NO_2)_6]$.
5. Cuivre-2 hexanitrite de plomb-potassium $PbK_2[Cu(NO_2)_6]$.
6. Rhodium-3 hexanitrite d'ammonium $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$.
7. Iridium-3 hexanitrite de potassium $K_3[Ir(NO_2)_6]$.
8. Platine-4 hexanitrite de potassium $K_2[Pt(NO_2)_6]$.

Les autres dérivés hexanitrés signalés dans les Mémoires, avec le bismuth, le néodyme, le praséodyme, etc., n'ont pas fourni de spectres d'absorption infrarouges interprétables.

Les fréquences mesurées (en cm^{-1}) se rangent dans le tableau suivant :

1.........	1 395 (F)	1 335 (F)	-	830 (aF)	625 (f)	415 (F)
2.........	1 390 (F)	1 330 (F)	-	827 (aF)	630 (f)	417 (F)
3.........	1 385 (F)	1 330 (F)	1 230 (f)	833 (aF)	-	412 (F)
4.........	1 390 (F)	1 310 (F)	-	830 (aF)	640 (f)	445 (F)
5.........	-	1 330 (F)	1 280 (f)	828 (aF)	-	452 (F)
6.........	1 380 (F)	1 330 (F)	-	830 (aF)	630 (f)	386 (F)
7.........	1 395 (F)	1 335 (F)	1 220 (f)	828 (aF)	650 (f)	390 (F)
8.........	1 390 (F)	1 335 (F)	-	826 (aF)	625 (f)	394 (F)

De plus, nous avons préparé le platine-4 chlorure de potassium $K_2[PtCl_6]$ corps ne renfermant pas le groupement NO_2 et tel que le chlore s'y montre transparent dans les régions étudiées; ce complexe, dont la structure octaédrique ne fait aucun doute, nous a fourni une bande unique très forte à 344 cm^{-1}.

Alors que l'interprétation des régions d'absorption, entre 1400 et 1250 cm^{-1} ou vers 830 cm^{-1} se montre immédiate, les bandes vers 625 et entre 450 et 385 cm^{-1} posent des problèmes moins faciles.

La comparaison du spectre des hexanitrites avec celui du platine-4 hexachlorure de potassium semble indiquer que les bandes vers 625 cm^{-1} proviennent du groupement NO_2, car elles disparaissent en l'absence de ce groupement; néanmoins, l'absorption reste faible dans cette région et on ne l'observe pas non plus dans le cas du cuivre et du nickel. Il peut s'agir uniquement d'une rotation gênée, qui ne conduirait pas à une absorption, si ces groupements étaient libres dans un nitrite alcalin.

Pour les maximums intenses entre 450 et 385 cm^{-1}, on peut considérer deux interprétations. La première consiste à admettre de nouveau un mouvement des groupements NO_2; comme il en existe six dans les huit corps examinés, ces groupements peuvent se trouver suivant diverses combinaisons, en phase ou en opposition de phase. Naturellement, les mouvements les plus symétriques resteront inactifs en absorption, mais il semble cependant que la dispersion des pointés observés soit, tout de même, un peu grande pour se rapporter uniquement au groupement envisagé. La deuxième interprétation pourrait plutôt se rapporter à une vibration de valence entre le métal et les groupements NO_2. On sait que, dans la structure octaédrique, deux vibrations triplement dégénérées se montrent actives en absorption; celle qui correspond à un mouvement de valence se place pour d'autres complexes précisément dans cette région du spectre. On trouve d'ailleurs cette bande, comme nous l'avons dit, chez le platine-4 hexachlorure de potassium et il est normal que le changement de métal central produise — non pas seulement à cause du poids atomique, mais aussi de l'intensité des forces de liaison — un déplacement parfois considérable, même pour une structure identique du complexe.

(*École nationale supérieure de Chimie, Paris.*)

LUMINESCENCE. — *Sur la fluorescence de quelques complexes halogénés du manganèse et de la pyridine.* Note (*) de MM. **Kosta Nikolitch**, **Hugues Payen de la Garanderie** et **Sreten Schlivitch**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans une Note précédente [1], l'un de nous a montré qu'en faisant agir de la pyridine C_5H_5N sur $MnCl_2$, en présence d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique, on obtient des complexes brillamment luminescents, l'un vert, l'autre rouge orangé. Avec MnI_2 au lieu de $MnCl_2$, on arrive à des complexes jaunes, verts et rouges.

On connaît un nombre considérable de substances, dans lesquelles le manganèse est un activateur de la luminescence : il agit alors en tant qu'impureté présente en faibles concentrations; ces complexes sont remarquables parce qu'il s'agit de corps dans lesquels le manganèse est un constituant de la molécule.

1. Nous avons pu identifier ces complexes avec des composés déjà décrits dans la littérature [mais dont la luminescence n'avait pas été signalée avant la Note [1]] :

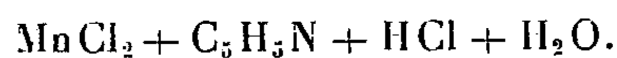
a. Le composé vert s'obtient par



$$MnCl_2 + 2\,C_5H_5N + 2\,HCl \rightarrow MnCl_4(C_5H_5NH)_2.$$

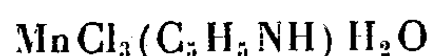
D'après Taylor [2], ce complexe renferme l'ion tétracoordonné $(MnCl_4)^{--}$, couplé avec deux ions pyridinium $(C_5H_5NH)^+$. Il envisage une structure tétraédrique : les quatre Cl^- voisins aux sommets d'un tétraèdre centré sur l'ion Mn^{++}.

b. Le composé rouge orangé s'obtient en faisant agir, dans les proportions indiquées,



$$MnCl_2 + C_5H_5N + HCl + H_2O.$$

Jusqu'à ces derniers temps, aucune formule développée n'était, semble-t-il, avancée avec certitude pour ce composé. On avait ainsi envisagé



$$MnCl_3(C_5H_5NH)\,H_2O$$

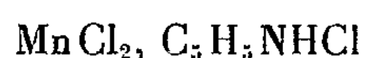
mais tout récemment, J. Millet [3] a montré que la structure de ce complexe conserve le « squelette » des cristaux hexagonaux de $MnCl_2$, complété par le chlorhydrate de pyridine :



$$MnCl_2,\ C_5H_5NHCl,\ H_2O.$$

$MnCl_2$ lui-même possède une très faible luminescence rouge (maximum à 6 500 Å), s'étendant jusque dans l'infrarouge [4].

c. Le complexe précédent est préparé en solution aqueuse; en solution alcoolique on obtient [5] :


$MnCl_2, C_5H_5NHCl$

non hydraté, également rouge orangé.

Nous précisons que le complexe vert, à la lumière du jour, est également fluorescent en vert à la lumière de Wood, et les deux complexes rouge-orangés apparaissent fluorescents en rouge orangé. Aucun de ces composés n'a montré de phosphorescence de longue durée.

Leurs solutions, aqueuses ou alcooliques, ne sont pas luminescentes.

2. La figure 1 montre le spectre d'émission du composé vert, dont le

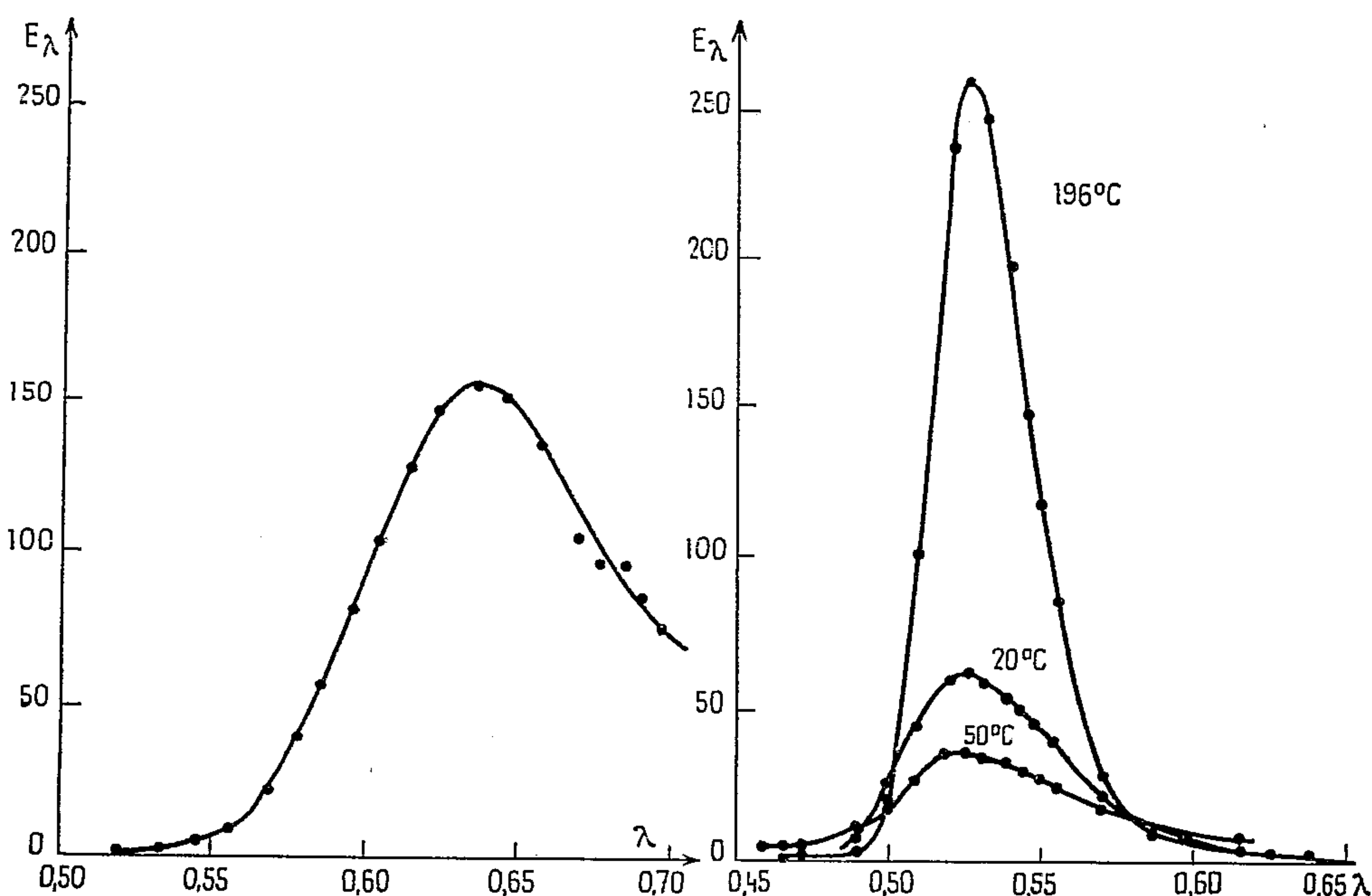


Fig. 1.　　　　Fig. 2.

Fig. 1. — Spectre d'émission de $MnCl_4(C_5H_5NH)_2$ en lumière de Wood.

Fig. 2. — Spectre d'émission de $MnCl_2$, C_5H_5NHCl, hydraté ou non, en lumière de Wood.

maximum est à 0,525 μ; sa position ne varie pas d'une manière appréciable avec la température. L'intensité de fluorescence augmente régulièrement, quand on abaisse la température.

La figure 2 donne le spectre d'émission du composé rouge orangé, à température ordinaire. La forme des spectres obtenus avec $MnCl_2$, C_5H_5NHCl et $MnCl_2$, C_5H_5NHCl, H_2O est la même. Nous avons étudié sur ce dernier l'influence des variations de température. Quand la température est abaissée progressivement jusqu'à celle de l'air liquide, l'intensité de la fluorescence passe par un maximum vers — 100° C, puis diminue. Quand on chauffe légèrement, la fluorescence augmente à nouveau d'inten-

sité vers 100° C. Cette variation non monotone paraît à relier aux variations de l'état d'hydratation du complexe, mais ce point reste à étudier.

Ces spectres ont été obtenus par le dispositif utilisé par l'un de nous dans une Note précédente (6) : monochromateur Desvignes, avec pour récepteur un photomultiplicateur Lallemand à 20 étages. Ce photomultiplicateur n'est pas prévu pour être utilisé dans le rouge, mais bien qu'il soit alors très loin de son maximum de sensibilité, celle-ci reste supérieure à celle de certains photomultiplicateurs réalisés spécialement pour ce domaine spectral.

3. *En conclusion*, les complexes étudiés, aussi bien le vert que le rouge orangé, renferment tous du manganèse bivalent; ils diffèrent par la coordinance de l'ion manganèse. On remarquera, sur les figures 1 et 2, l'asymétrie des spectres d'émission, qui présentent une « queue » du côté des grandes longueurs d'onde. Cette asymétrie, interprétée par Klick et Schulman (4), est un fait quasi général pour les transitions de Mn^{++}; elle caractérise les transitions dans lesquelles le recouvrement de l'ion luminogène et de ses voisins varie peu entre l'état fondamental et l'état excité, ainsi que la distance de ces ions : les approximations usuelles de la théorie des courbes de configuration, qui conduisent à un spectre d'émission sensiblement gaussien, ne sont alors plus valables.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) S. SCHLIVITCH, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2047.

(2) F. S. TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, 20, 1934, p. 699.

(3) J. MILLET, *Thèse*, Paris, 1960.

(4) C. C. KLICK et J. H. SCHULMAN, *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 1952, p. 910; J. H. SCHULMAN, Communication privée.

(5) HAYES, *Am. Soc.*, *J.* 24, p. 362.

(6) H. PAYEN DE LA GARANDERIE et D. CURIE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3151.

(*Laboratoire du Professeur S. Schlivitch, Université de Belgrade; Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comparaison par spectrométrie infrarouge des fréquences de valence $\nu_{C=O}$ d'une série d'acides et d'esters aliphatiques saturés.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien**, MM. **Jean Lascombe** et **Camille Vignalou**, transmise par M. Paul Pascal.

La fréquence de valence du carbonyle a déjà fait l'objet de nombreux travaux ([1]). En vue d'une comparaison rigoureuse des fréquences $\nu_{C=O}$ d'une série d'acides aliphatiques saturés et de leurs esters, les spectres de ces composés à l'état gazeux et à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone ont été enregistrés dans les mêmes conditions. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés $R-C(=O)-O-R'$. *Fréquence de valence* $\nu_{C=O}$.

R.	R'...	H dimère.	H monomère.	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	iso-C_3H_7.	n-C_4H_9.	iso-C_4H_9.	n-C_5H_{11}.
H.	ν_{gaz}...	1 741 ± 3	1 775	1 754	1 751	1 749	-	1 749	-	-
	ν_{sol}...	1 723	1 753	1 734	1 730	1 731	-	1 730	-	-
CH_3.	ν_{gaz}...	1 732 ± 2	1 787 ± 2	1 769	1 763	1 764 ± 2	1 758	1 763	1 764 ± 2	-
	ν_{sol}...	1 714	1 767	1 748	1 742	1 743	1 737	1 741	1 745 ± 2 (*)	-
C_2H_5.	ν_{gaz}...	1 730 ± 2	1 782 ± 2	1 764 ± 2	1 760 ± 2	-	-	-	-	1 759 ± 2
	ν_{sol}...	1 715 ± 2	1 759	1 745	1 738	-	-	-	-	1 739 (*)
n-C_3H_7.	ν_{gaz}...	1 728 à 35°	1 782 ± 2	1 762	1 757 ± 2	1 757 ± 2	-	1 754 à 180°	-	-
	ν_{sol}...	1 711 ± 2	1 758	1 742	1 736	1 735	-	1 736	-	-
iso-C_3H_7.	ν_{gaz}...	1 727 à 45°	1 777 ± 2	-	-	-	-	-	-	-
	ν_{sol}...	1 707 ± 2	1 755	-	-	-	-	-	-	-
C_5H_{11}.	ν_{gaz}...	1 727 ± 3 à 60°	1 778 ± 2 à 60°	1 762	-	-	-	-	-	-
	ν_{sol}...	1 711	1 758	1 742	-	-	-	-	-	-

(*) Existence d'une deuxième bande non résolue vers les basses fréquences.

On a employé un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 21, double faisceau, simple passage, muni d'un prisme de fluorure de calcium. La pression du gaz est inférieure à 2 mm Hg. Les solutions dans le tétrachlorure de carbone ont des concentrations comprises entre 0,03 et 0,0003 mol/l.

Sauf indication contraire, toutes les déterminations ont été faites à 25° et la précision de mesure est de 1 cm^{-1}. Les résultats sont en accord avec ceux que nous avons pu trouver dans la littérature.

Influence de la dissolution. — Pour toutes les molécules monomères, on retrouve l'abaissement habituel de la fréquence $\nu_{C=O}$ au passage de l'état gazeux à l'état dissous ([3]). L'écart reste constant (21 ± 3 cm^{-1}) quels que soient les groupements R et R'. L'hypothèse du retour des chaînes carbonées sur le vibrateur C=O ([2]) faite pour expliquer la variation en fonction de la longueur de la chaîne de la différence $\nu_{gaz} - \nu_{solution}$ observée pour les cétones, ne semble donc pas devoir être maintenue, une telle variation devrait en effet se retrouver dans le cas des esters.

La fréquence $\nu_{C=O}$ des acides carboxyliques dimères subit aussi par dissolution une diminution d'environ 20 cm^{-1}. La liaison hydrogène n'empêche donc pas l'action du solvant sur le groupement carbonyle. Une étude plus générale des propriétés du vibrateur C=O engagé dans un complexe ([3]) confirme ce fait.

Abaissement de fréquence par dimérisation des acides. — On sait depuis longtemps que la dimérisation abaisse la fréquence $\nu_{C=O}$ d'un acide carboxylique. Pour les acides aliphatiques étudiés l'écart est de 45 à 50 cm^{-1}, sensiblement égal à celui observé pour les acides benzoïques ([4]). Seul, l'acide formique présente une diminution nettement inférieure.

Influence de la nature des groupements R' *et* R. — Quel que soit le groupement R, le remplacement de l'hydrogène acide de la molécule monomère par le groupement CH_3 entraîne un abaissement de la fréquence $\nu_{C=O}$ de 18 ± 2 cm^{-1}. Le passage de l'ester méthylique à l'ester éthylique provoque une nouvelle diminution de 5 cm^{-1} environ. A partir de l'ester propylique l'allongement linéaire de la chaîne carbonée ne modifie plus la fréquence du carbonyle cependant qu'une ramification en α de l'oxygène du groupement OR' semble encore l'abaisser. La variation systématique de fréquence au passage de l'acide aliphatique à l'ester méthylique est légèrement supérieure à celle notée (13 cm^{-1}) dans le cas des acides benzoïques et de leurs esters méthyliques ([4]).

Quant à l'influence du groupement R, la substitution de l'hydrogène par le groupement CH_3 provoque une augmentation de la fréquence $\nu_{C=O}$ de 13 ± 2 cm^{-1}; le remplacement du méthyle par un éthyle entraîne ensuite une diminution de fréquence d'environ 4 cm^{-1}; enfin les modifications ultérieures de la chaîne carbonée, soit par allongement, soit par ramification ne semblent plus perturber sensiblement la fréquence $\nu_{C=O}$.

(*) Séance du 30 mai 1960.

([1]) J. LECOMTE, *Hand. Physik*, 26, *Licht und Materie*, II, 1958, p. 520-548.

([2]) J. LASCOMBE, P. GRANGE et M.-L. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 773.

([3]) J. LASCOMBE, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

([4]) D. PELTIER, A. PICHEVIN, P. DIZABO et M.-L. JOSIEN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1148.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mise en évidence d'oscillations propres analogues à des oscillations de plasma dans les électrolytes.* Note (*) de Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Paul Pascal.

On montre l'existence, aux très basses fréquences, d'oscillations propres des électrolytes capables d'entrer en résonance avec un courant alternatif imposé de période voisine. On observe un couplage par électrocapillarité entre ces oscillations et les vibrations mécaniques propres d'une goutte prise pour électrode qui sert de résonateur. L'existence de ces oscillations, leurs amplitudes relatives et leurs fréquences s'interprètent bien en assimilant un électrolyte à un plasma.

Lorsque une électrode à goutte de mercure est soumise à une tension alternative de valeur efficace donnée, on observe de brusques diminutions de la durée de vie de la goutte correspondant à une ou plusieurs fréquences du courant appliqué [1].

Nous avons étudié ce phénomène pour divers acides minéraux, de concentration N à 0,001 N, des tensions efficaces de 0 à 3 V, et des fréquences de 5 à 500 c/s [1]. Ses caractéristiques essentielles sont les suivantes :

1° Quelles que soient les conditions électriques et les solutions, tous les minimums τ_m de durée de vie se placent en première approximation sur les mêmes faisceaux F_1 de courbes $\tau_m = f(T)$ (période du courant, T), selon des lois propres à chaque acide qui ont pu être déterminées.

2° Les périodes correspondantes du courant alternatif sont précisément égales aux périodes propres de vibration de la goutte de rayon r_m calculées d'après Rayleigh [2] :

$$\theta = 2\pi \sqrt{\frac{\rho r^3}{n(n-1)(n+2)}}, \qquad (1)$$

ρ, densité; σ, tension interfaciale; n, nombre entier.

3° Nous avons déjà signalé [3] que lorsqu'une goutte est soumise à une tension alternative sa loi de croissance est de la forme

$$r = k\tau^{\frac{1}{2}}. \qquad (2)$$

Par suite, d'après (1)

$$\theta = 2\pi \sqrt{\frac{\rho k^3 \tau^{\frac{3}{2}}}{n(n-1)(n+2)}} = A\tau^{\frac{3}{4}}$$

Or effectivement, la transformation $F_2 = F_1^{3/4}$, $[\tau_m^{3/4} = f(T)]$, donne un faisceau de droites F_2 passant par l'origine. Les pentes de ces droites sont dans le rapport prévu par la relation (1).

On peut donc affirmer qu'il y a résonance entre les vibrations mécaniques propres de la goutte et le courant alternatif appliqué.

C'est par l'intermédiaire de la tension superficielle σ que se produit le couplage. En effet, en première approximation, l'équation de la courbe

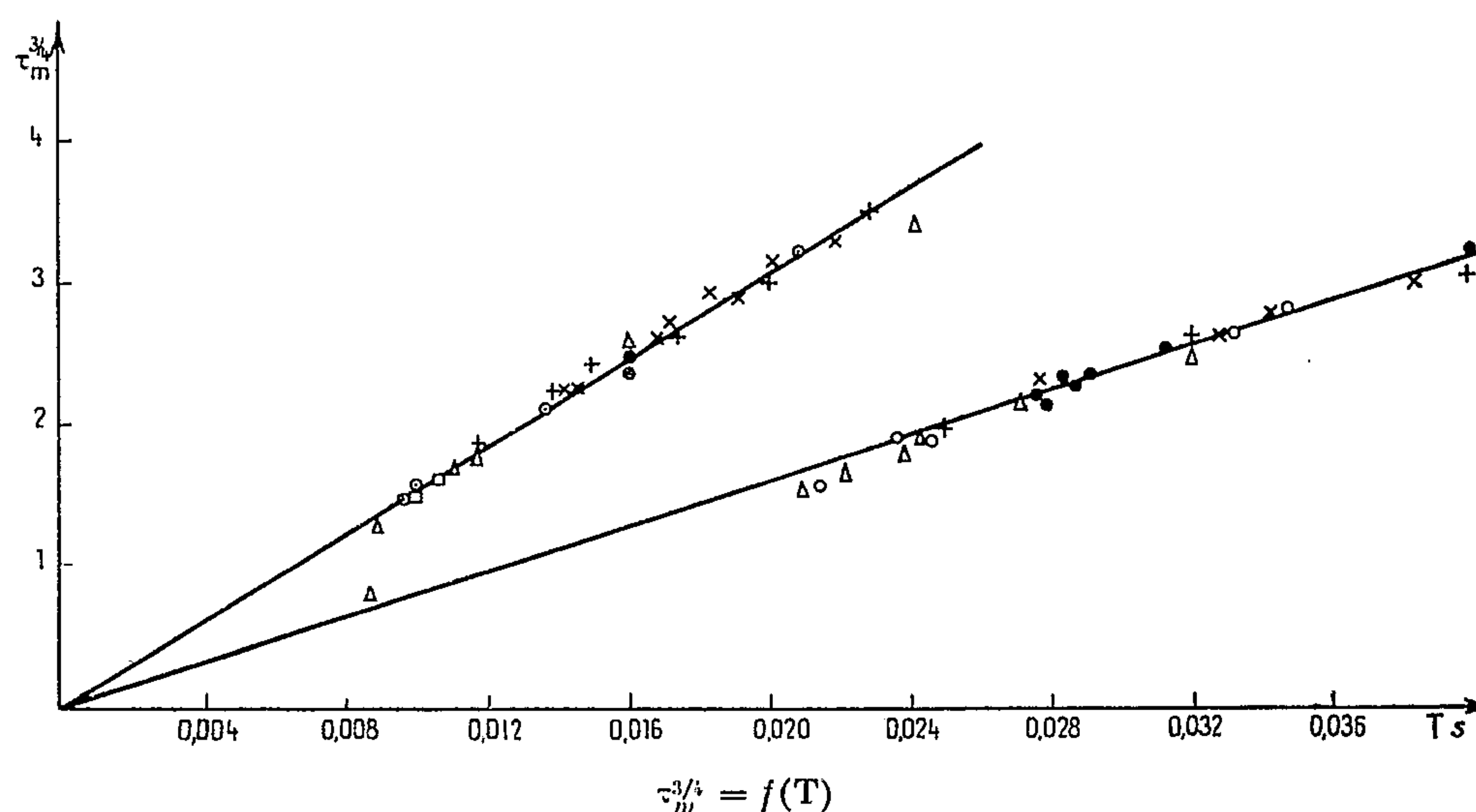
électrocapillaire peut être mise sous la forme

$$\sigma = \sigma_0 + K_1 (V \sin \omega t - E_m) + K_2 (V \sin \omega t - E_m)^2$$

ou

$$\sigma = A + BV \sin \omega t + CV^2 \sin 2\omega t.$$

La tension superficielle imprime donc à la goutte des pulsations ([1]) de période T et T/2. La résonance peut se produire lorsque le rayon de la goutte atteint une valeur r pour laquelle une période propre de vibration est voisine de T ou T/2. Si la résonance est suffisamment aiguë, la goutte peut se détacher.



$\tau_m^{3/4} = f(T)$

La figure groupe quelques résultats obtenus pour une même électrode à goutte et divers acides :

△	ClO_4H	N et 0,001 N ;
+	NO_3H	N et 0,001 N ;
□	BrH	0,001 N ;
○	SO_4H_2	N ;
⊙	IH	N.

Ce raisonnement explique la possibilité du couplage, le rapport voisin de 1/2 des périodes de résonance observées, mais n'explique pas que dans des conditions de tension et d'électrolyte données, une fréquence quelconque ne soit pas capable de faire vibrer la goutte sinon de la détacher pour une valeur correspondante du rayon.

En fait, on observe simultanément une augmentation de la tension aux bornes de la cellule et un déphasage pour les fréquences voisines de la résonance.

On peut alors avancer que *la goutte sert uniquement de résonateur*, le phénomène fondamental est une résonance entre *le courant alternatif et l'électrolyte lui-même*. C'est à l'augmentation de l'amplitude des variations de $\sigma(t)$ que répond la rupture précoce de la goutte.

Pour chaque concentration de chaque électrolyte, nous avons étudié la relation fréquence de résonance/potentiel et déterminé ainsi des spectres de fréquences propres de vibration de l'électrolyte qui seront publiés dans une prochaine publication.

Ces fréquences propres se situent en très basse fréquence, il n'est donc pas question de les rattacher directement aux vibrations moléculaires ou au temps de relaxation de Debye et Hückel [5].

Au contraire, il est raisonnable *a priori* de considérer un électrolyte comme un plasma, en assimilant en première approximation les anions à des charges se déplaçant dans un milieu de constante diélectrique K. Le calcul a été fait [6] en prenant la constante diélectrique égale à celle de l'eau en solution N/1000 et variant ensuite comme $\sqrt{c}$, et en prenant pour mobilité et résistivité les valeurs de la littérature. On trouve alors pour fréquences propres de plasma dans le cas de ClO_4H :

c	0,001 N.	0,01 N.	N.
Fréquences calculées (c/s).....	44	24	7,5
» trouvées (c/s).....	42,5	22	~ 10

Il semble donc bien qu'il y ait là une démonstration expérimentale de l'existence d'oscillations propres des électrolytes et la base d'une extension de la théorie des plasmas aux électrolytes.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) D. Laforgue-Kantzer, *C.I.T.C.E.*, Vienne, 1959; *Electroch. Acta* (sous presse).

(2) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 14, 1882, p. 184.

(3) D. Laforgue-Kantzer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 521.

(4) D. Laforgue-Kantzer, 248, 1959, p. 1166.

(5) *Voir* par exemple P. Aigrain et F. Englert, *Les semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1958.

(6) Par contre, il n'est pas impossible qu'il y ait une relation avec le phénomène de Gougerot et Alfiéri (*Comptes rendus*, 248, 1959, p. 402) ou celui de Epelboin et Loric (*J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 74).

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les propriétés des austénites au nickel.* Note (*) de MM. **Paul Gendrel** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude thermogravimétrique d'alliages de fer à 2 et 5 % de nickel précise l'influence de ce dernier sur la cinétique de carburation et de décarburation de l'austénite.

La facile décarburation des aciers au nickel chauffés en atmosphère riche en hydrogène est connue depuis longtemps [1]. Toutefois, des mesures sur la diffusion du carbone dans une phase fer-nickel ont donné des résultats contradictoires [2], [3]. L'influence directe du nickel sur la cinétique de décarburation et de carburation des alliages ferreux n'ayant pas fait l'objet, semble-t-il, d'études systématiques et quantitatives, nous y avons appliqué les méthodes thermogravimétriques déjà décrites [4]. Les enregistrements, sous pression atmosphérique, ont porté sur des aciers dont la composition pondérale (%) en éléments autres que Fe et C est donnée ci-dessous :

TABLEAU I.

Nuance.	Si.	P.	S.	Cu	Mn.	O_2.	Ni.	Divers.
A........	0,03	0,006	0,009	0,105	0,042	0,038	0,08	-
Ni 2......	0,32	Non dosé	0,135	0,11	0,47	Non dosé	1,95	Al = 0,02; Cr = 0,08
Ni 5......	0,06	0,016	0,014	0,09	0,27	0,0115	4,90	-
P........	0,001	0,002	0,002	0,000	0,0015	0,0036	0,014	Al < 0,002; Zr, Na, Ca; Mg < 0,001

La nuance A est du type Armco, Ni 2 et Ni 5 sont respectivement à 2 et 5 % environ de Ni, la nuance P a pour point de départ un fer très pur, spécialement préparé.

Décarburation par l'hydrogène pur. — La figure 1 donne, en fonction de la concentration pondérale c en carbone, les vitesses de décarburation dc/dt en h^{-1}, à 960 °C, dans un courant d'hydrogène purifié (O_2 = 0,005 %; $H_2O \leq$ 0,003 %).

L'ordre de la réaction, égal à 1, n'est pas affecté par la présence de Ni en solution. Par contre, les vitesses sont nettement différenciées selon la teneur en Ni, comme le montre le tableau II des constantes de vitesse k_γ, connues à mieux que 10 % près :

TABLEAU II.

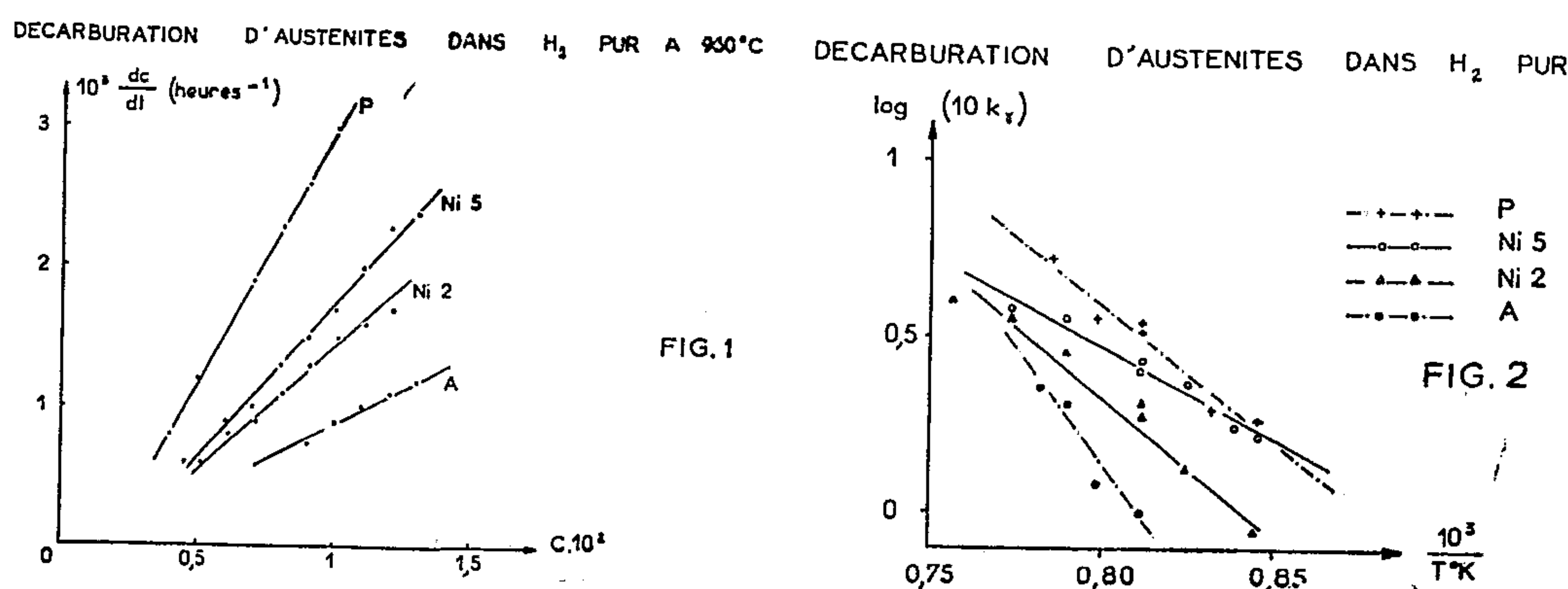
Nuance...	A.	Ni 2.	Ni 5.	P.
k_γ (h^{-1})..........	0,10	0,19	0,26	0,35

Ainsi k_γ, nettement plus petit pour l'acier A que pour l'alliage Fe-C pur P, augmente notablement pour Ni 5, dont le taux d'impuretés est voisin de celui de A. Cette remarque reste valable pour la nuance Ni 2 malgré son pourcentage plus élevé en Si et Mn, considérés généralement comme ralentisseurs de décarburation. La variation de k_γ avec la température (*fig.* 2) montre que la présence de Ni dans un acier technique se manifeste simultanément par une augmentation de k et une diminution de l'énergie d'activation. Les énergies d'activation Q déterminées par la méthode des moindres carrés, sont les suivantes :

TABLEAU III.

Nuance...	A.	Ni 2.	Ni 5.	P.
Q (cal/at-g).........	62 000	36 000	23 000	34 600

Ainsi, pour Ni 5, on a une valeur de Q nettement inférieure à celle correspondant à l'alliage FeC pur.



Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse suivant laquelle l'activité du carbone de l'austénite est accrue par la présence du nickel ([5]). En tout cas, la comparaison de ce phénomène avec celui observé par MM. Chevenard et Waché sur des ferronickels à 0,3 % de carbone conduit à une symétrie d'interprétation qui mérite d'être soulignée ([6]).

Carburation par un mélange hydrogène-méthane. — La vitesse de carburation des nuances Ni 2 et Ni 5 en régime isotherme, par H_2 contenant 4 vol % de CH_4 conserve, au-dessus de 960°, une valeur constante et voisine de celle obtenue pour des alliages de même type sans nickel. Il en est de même pour les énergies d'activation : $Q = 67$ kcal/at-g pour Ni 2 et 52 kcal/at-g pour Ni 5 ([7]).

Par contre entre 900 et 960° C environ, les courbes concentration-temps présentent, pour ces austénites au nickel un palier au cours duquel le taux de carbone reste pratiquement constant (*fig.* 3).

Le tableau IV rassemble les valeurs de la concentration critique C_c

pour laquelle on observe le phénomène ainsi que l'ordre de grandeur θ de sa durée, en heures.

TABLEAU IV.

T (°C).	Ni 2. C_c.	Ni 2. θ.	Ni 5. C_c.	Ni 5. θ.
910	-	-	0,12	2,4
920	0,36	2	0,19	2
			0,18	1,7
940	0,40	2	0,22	1,5
960	0,40	1	0,29	1,5

A une augmentation de température correspond donc un accroissement de la concentration critique C_c et une diminution de la longueur θ du palier.

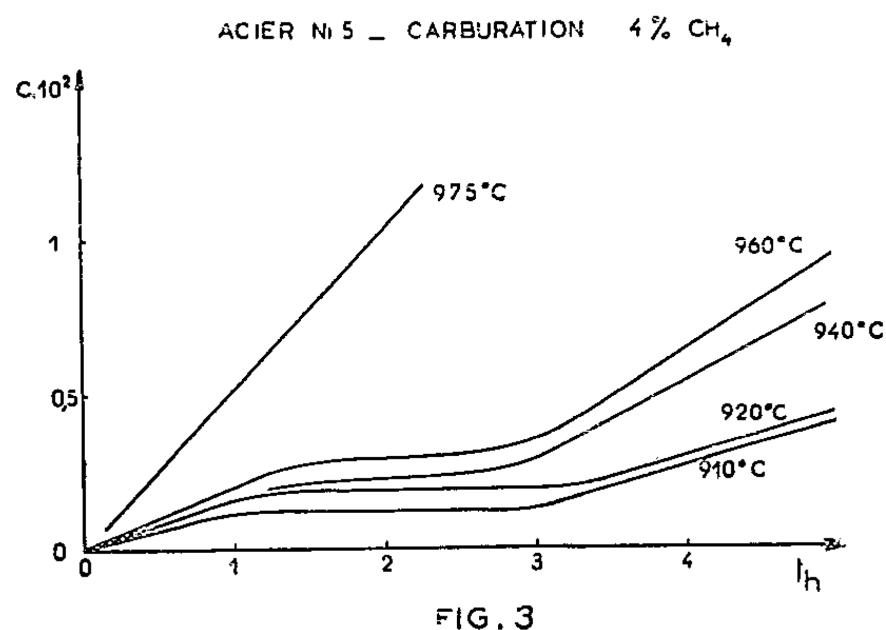


FIG. 3

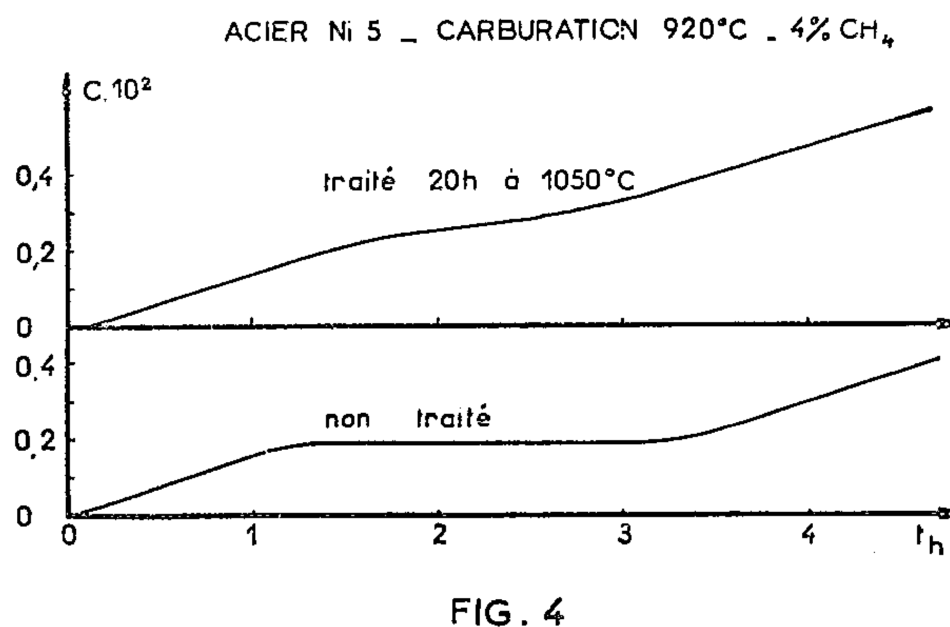


FIG. 4

Nous nous sommes demandé si l'origine de ces discontinuités ne serait pas due à des inégalités de répartition du nickel dans la phase γ, aux plus basses températures de son domaine d'existence; à concentration constante le carbone pourrait subir des variations d'activité consécutives à des ségrégations du nickel hors d'équilibre.

Cette hypothèse serait en accord avec le fait suivant que nous avons observé : un recuit préalable des éprouvettes pendant 20 h sous hydrogène à 1050° C efface pratiquement le palier (*fig.* 4). Toutefois, diverses tentatives de mise en évidence de ces ségrégations effectuées sur nos échantillons avant ou pendant leur traitement de carburation se sont révélées infructueuses.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 938.
(2) C. WELLS et R. F. MEHL, *Trans. A. I. M. E.*, 1941, p. 1281.
(3) W. SEITH et F. BORTSCHAT, *Z. Métallkunde*, 1942.
(4) G. COLLETTE, L. BEAUJARD et L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1388.
(5) A. HULTGREN et M. HILLERT, *Jernkontor Ann.*, 137, n° 7, 1953, p. 217-223.
(6) P. CHEVENARD et X. WACHÉ, *Revue Métall.*, décembre 1944, p. 401.
(7) G. COLLETTE et L. JACQUÉ, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 970.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté de l'aluminium sur l'évolution de la sous-structure de polygonisation au cours de traitements thermiques répétés.* Note (*) de MM. **Pierre Lesbats** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous nous sommes proposé d'étudier le comportement des structures polygonisées sur des monocristaux d'aluminium soumis de façon répetée à des écrouissages faibles suivis de recuits à température élevée. La sous-structure subit une nette évolution, mais, dans le cas d'échantillons écrouis par traction, elle est trop rapide pour être étudiée dans le détail. Nous avons donc adopté des cycles purement thermiques, tels que ceux décrits par P. Lacombe et collaborateurs [1]; dans ce cas l'écrouissage est fourni par la mise en température instantanée des éprouvettes.

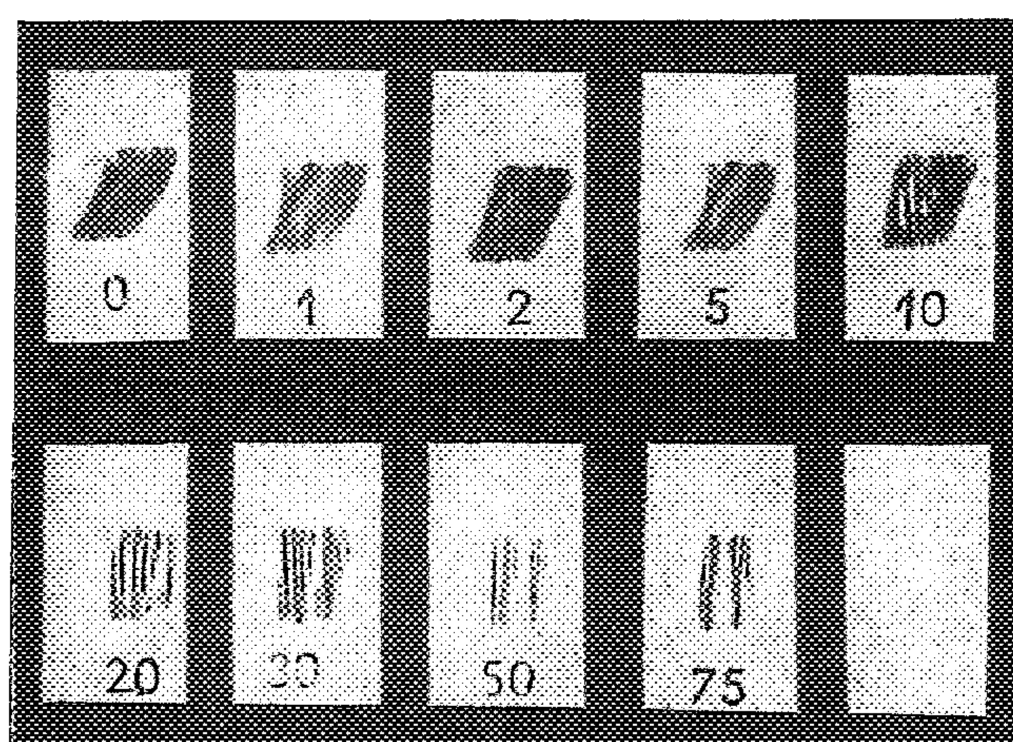


Fig. 1. — Taches focalisées d'un monocristal d'aluminium titrant 99,995 %. Les numéros indiquent le nombre de traitements subis. La désorientation dans le plan horizontal est voisine de 30'.

Des monocristaux d'aluminium de différentes puretés sont préalablement polygonisés par un allongement inférieur à la valeur de l'écrouissage critique et un recuit de plusieurs heures à 620° C [2]. Les éprouvettes subissent ensuite une série de cycles thermiques consistant chacun en un chauffage brutal jusqu'à 620° C puis un maintien de 1 h à cette température et enfin un refroidissement relativement lent par trempe à l'air. L'évolution de la polygonisation est observée par des examens micrographiques après attaque avec un réactif à microfigures de corrosion et par des diagrammes de rayons X réalisés suivant la technique de focalisation à grande distance [3].

Les taches de diffraction correspondant à l'état polygonisé initial présentent une structure complexe comme on peut le constater sur le dia-

gramme indiqué par le nombre o (*fig.* 1). Dès les premiers cycles, la striation se simplifie et devient plus nette; il se produit une évolution très rapide de la polygonisation : au bout de 10 cycles, les zones floues de la tache initiale ont totalement disparu. Cependant, on assiste progressivement à un véritable « amortissement » de l'effet des cycles : l'influence de ces traitements thermiques sur l'évolution de la striation devient de plus en plus faible au fur et à mesure que leur nombre croît; les diagrammes correspondant aux 30e et 75e cycles ne présentent que peu de différences (*fig.* 1).

De plus, de la comparaison des diagrammes, il ressort une autre observation importante : quel que soit le nombre de cycles thermiques, la largeur de la tache de diffraction initiale ne varie pas, c'est-à-dire que la désorientation globale des blocs reste sensiblement du même ordre de

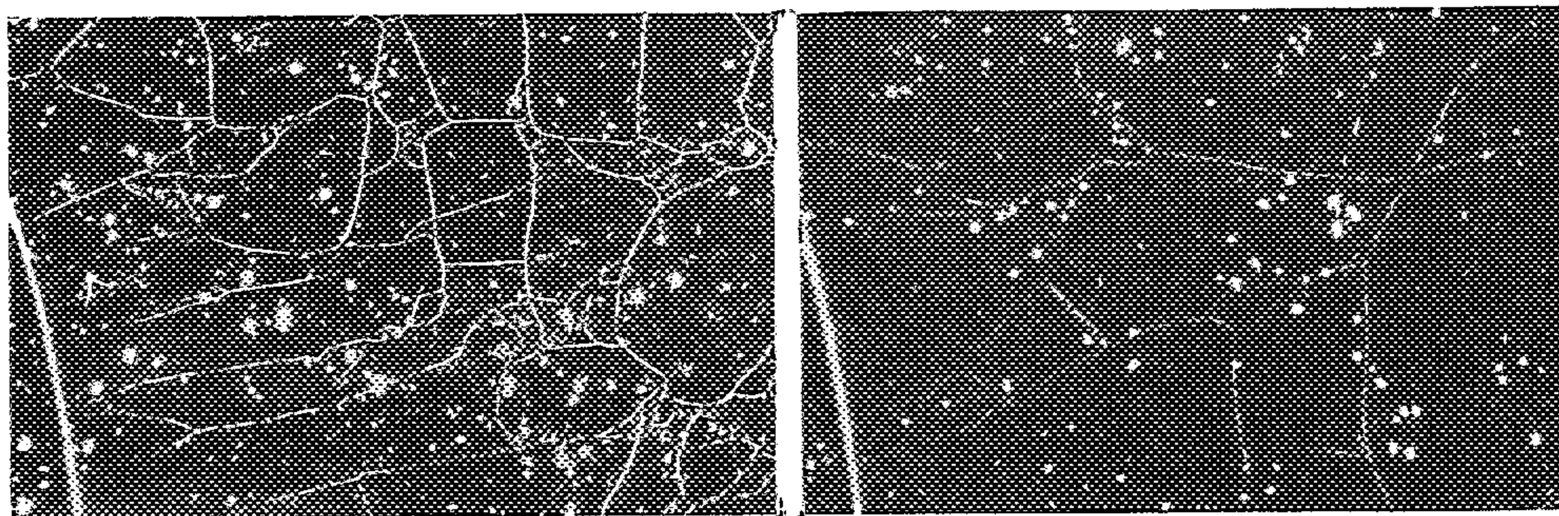


Fig. 2. — Micrographies d'un cristal d'aluminium titrant 99,995 % : à gauche après 4 cycles et à droite après 10 cycles.

grandeur. Si la coalescence des sous-grains conduisait à la disparition complète de la sous-structure, les différences d'orientation entre blocs devraient tendre à s'annuler et par suite la largeur de la tache irait en décroissant. Nous ne pensons donc pas que des traitements thermiques répétés puissent provoquer la disparition de la sous-structure de polygonisation. Les examens micrographiques, effectués à diverses étapes, confirment les résultats obtenus par les rayons X. La taille moyenne des sous-grains augmente nettement, mais il ne s'agit pas d'une simple croissance des plus gros d'entre eux au détriment des plus petits; chaque cycle donne en effet lieu à une réorganisation du réseau de polygonisation comme le montre la figure 2.

Ces expériences de cyclage ont été réalisées sur des aluminiums contenant des taux d'impuretés différents : successivement 100, 50 et 10.10^{-6} (aluminium de zone fondue). L'évolution de la polygonisation semble arriver d'autant plus vite à son terme que la pureté est plus élevée. Avec l'aluminium de zone fondue on obtient dès le 20e cycle une structure déjà très différente de l'état initial et qui est peu sensible à l'influence des

cycles ultérieurs, tandis qu'il faut atteindre environ le 50e cycle pour obtenir le même résultat avec l'aluminium titrant 99,995 %.

En conclusion, nous montrons que des traitements thermiques répétés sur des monocristaux d'aluminium permettent la réorganisation des

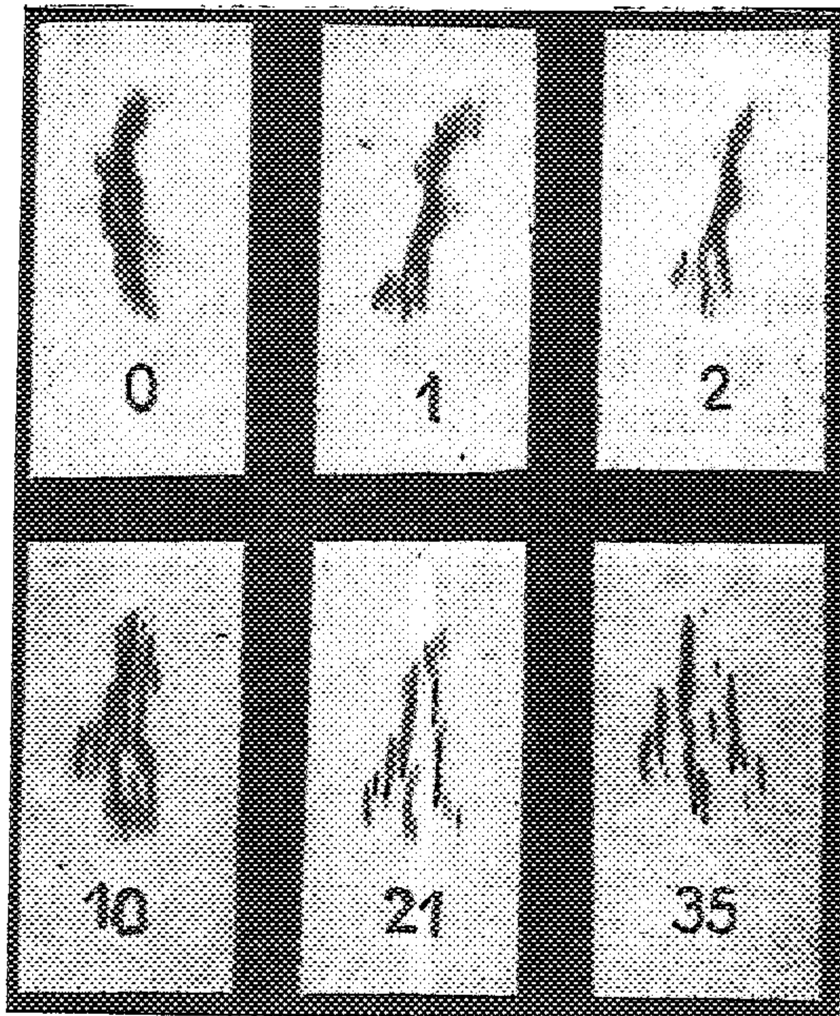


Fig. 3. — Taches focalisées d'un monocristal d'aluminium de zone fondue. Les numéros indiquent le nombre de traitements subis.

parois de polygonisation et le perfectionnement des sous-blocs, sans cependant amener la disparition de la sous-structure. Cette aptitude des parois à la migration est fortement accrue par la diminution de la concentration en impuretés.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) G. WYON, G. M. MARCHIN et P. LACOMBE, *Rev. Met.*, novembre 1959, p. 549.
(2) R. DAUMAS et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1511.
(3) A. GUINIER et G. TENNEVIN, *Act. Cryst.*, 2, 1949, p. 133.

(*Laboratoires de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des transformations $\gamma \to \beta$ et $\beta \to \alpha$ des alliages binaires uranium-chrome, uranium-fer et uranium-molybdène à faible teneur en chrome, en fer ou en molybdène, au cours de leur refroidissement rapide.* Note (*) de MM. **Jean Delaplace** et **Roland Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

La vitesse de refroidissement a une influence négligeable sur la température de début de la transformation $\gamma \to \beta$ des alliages U-Cr et U-Fe et de la transformation $\beta \to \alpha$ des alliages U-Fe. Par contre, elle a une action importante sur la transformation $\gamma \to \beta$ de l'alliage U-Mo à 2,8 at. Mo % et surtout sur la transformation $\beta \to \alpha$ des alliages U-Cr. Ces observations sont valables pour les vitesses de refroidissement inférieures à 5 000° C/mn.

Nous avons étudié les transformations $\gamma \to \beta$ et $\beta \to \alpha$ d'alliages U-Cr à 0,37 at. Cr %, U-Fe à 0,34 at. Fe % et U-Mo à 2,8 at. Mo %, préparés par M. Cabane au Département de Métallurgie du Commissariat à l'Énergie Atomique. Pour les vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 1000° C/mn, nous utilisons un dispositif d'analyse thermique simple, fonctionnant en atmosphère d'argon pur, dont le principe est identique à celui des appareils déjà décrits par R. Bigot et R. Faivre [1]. Pour les vitesses supérieures à 1000° C/mn, nous employons le dilatomètre de trempe représenté sur la figure 1. Aux faibles vitesses de refroidissement, l'enregistrement est effectué à l'aide d'un millivoltmètre enregistreur. Aux vitesses élevées, nous utilisons un tube cathodique (*fig.* 2).

La figure 3 montre que la température commençante de la transformation $\gamma \to \beta$ des alliages U-Cr et U-Fe est à peine modifiée lorsqu'on fait passer la vitesse de refroidissement de 1 à 5 000° C/mn. La température de début de la transformation $\beta \to \alpha$ des alliages U-Cr est très fortement abaissée lorsqu'on fait varier la vitesse de refroidissement entre les mêmes limites : elle se situe en effet à 614° C pour une vitesse de refroidissement de 1° C/mn et vers 400° C pour une vitesse de 550° C/mn environ. Elle est rejetée au-dessous de la température ambiante pour les vitesses de refroidissement supérieures à 6 000° C/mn. La phase β est alors retenue à l'état métastable à la température ordinaire.

Dans le cas des alliages U-Fe, la température de début de la transformation $\beta \to \alpha$ n'est abaissée que de 40° C pour une vitesse de refroidissement de 700° C/mn. Cependant la phase β de cet alliage peut être retenue à la température ambiante par trempe depuis les domaines β et γ avec des vitesses supérieures à 6 000° C/mn. On peut imaginer que la brusque chute de température qu'on observe dans l'alliage U-Cr vers les vitesses de refroidissement de 500° C/mn se produirait, dans le cas des alliages U-Fe, pour des vitesses de refroidissement plus élevées.

La figure 2 B met en évidence, dans l'alliage U-Cr à 0,37 at. Cr % une transformation $\beta \to \alpha$ de basse température qui n'intéresse qu'une partie

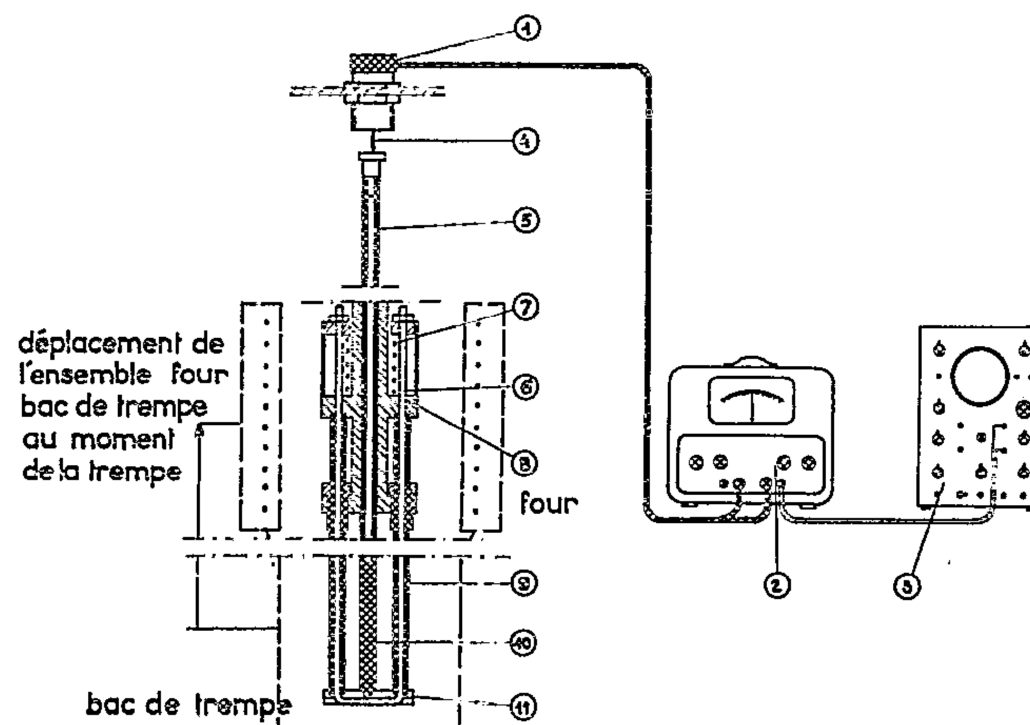


Fig. 1. — Dilatomètre de trempe.

1. Capteur de déplacement constitué par un transformateur moyenne fréquence à noyau mobile dont le déplacement entraîne une variation de couplage entre une bobine primaire et deux bobines secondaires montées en opposition.
2. Pont d'alimentation de la bobine primaire, d'amplification et de détection de la tension induite dans l'enroulement constitué par les deux bobines secondaires.
3. Enregistreur cathodique.
4. Palpeur solidaire du noyau mobile du capteur de déplacement.
5. Tige mobile de silice transmettant les variations de longueur de l'échantillon au palpeur.
6. Fil de RNC assurant la rigidité mécanique de l'ensemble tiges fixes de silice-support de l'échantillon.
7. Ressort assurant la tension du fil de RNC à toute température.
8. Corps de dilatomètre refroidi par circulation d'eau.
9. Tiges fixes de silice.
10. Échantillon.
11. Support en molybdène.

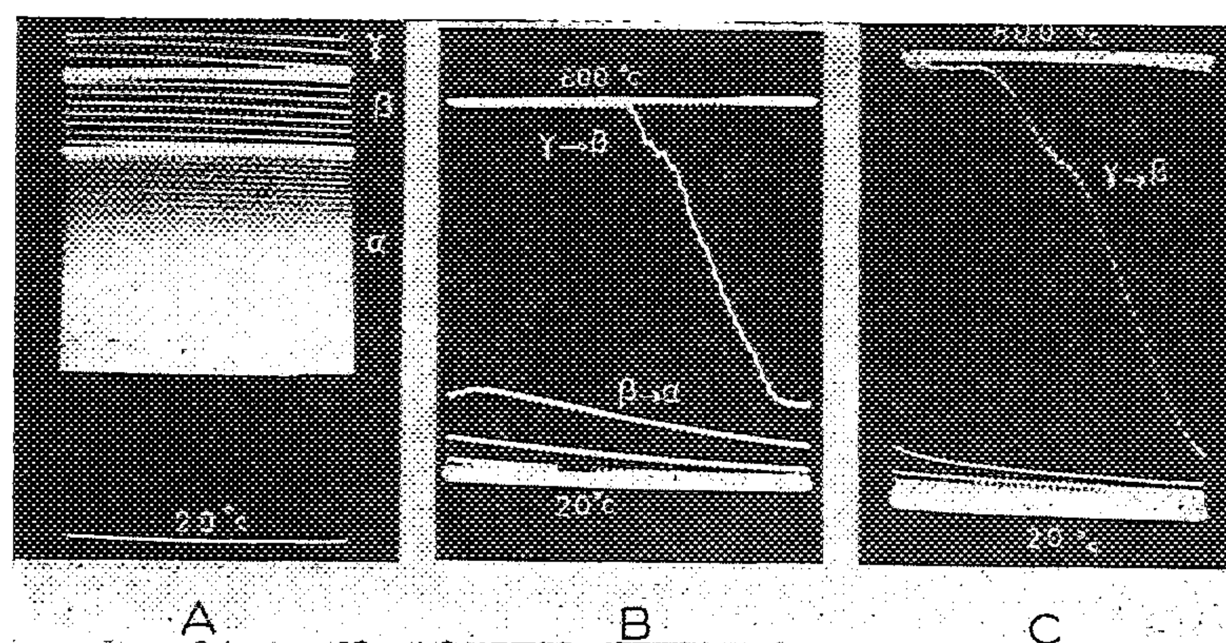


Fig. 2. — Enregistrements obtenus sur oscillographe cathodique (balayage de gauche à droite; période : 1 s).

A. Courbe d'analyse thermique simple enregistrée au cours du refroidissement d'un échantillon d'uranium pur dans l'argon gazeux.

B. Courbe de dilatométrie de trempe enregistrée au cours du refroidissement d'un échantillon U-Cr à 0,37 % at Cr dans l'eau.

C. Courbe de dilatométrie de trempe enregistrée au cours du refroidissement d'un échantillon U-Mo à 2,8 % at Mo dans l'eau.

de l'échantillon. Cette transformation se produit lorsqu'on effectue la trempe soit à partir du domaine γ, soit à partir du domaine β. On l'observe également dans les alliages U-Fe.

Sur les courbes de refroidissement et sur la courbe dilatométrique (*fig.* 2 C) de l'alliage U-Mo depuis le domaine γ, on n'observe que la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ dont la température commençante décroît lentement lorsque la vitesse de refroidissement croît (*fig.* 3). Pour la teneur de 2,8 at. %

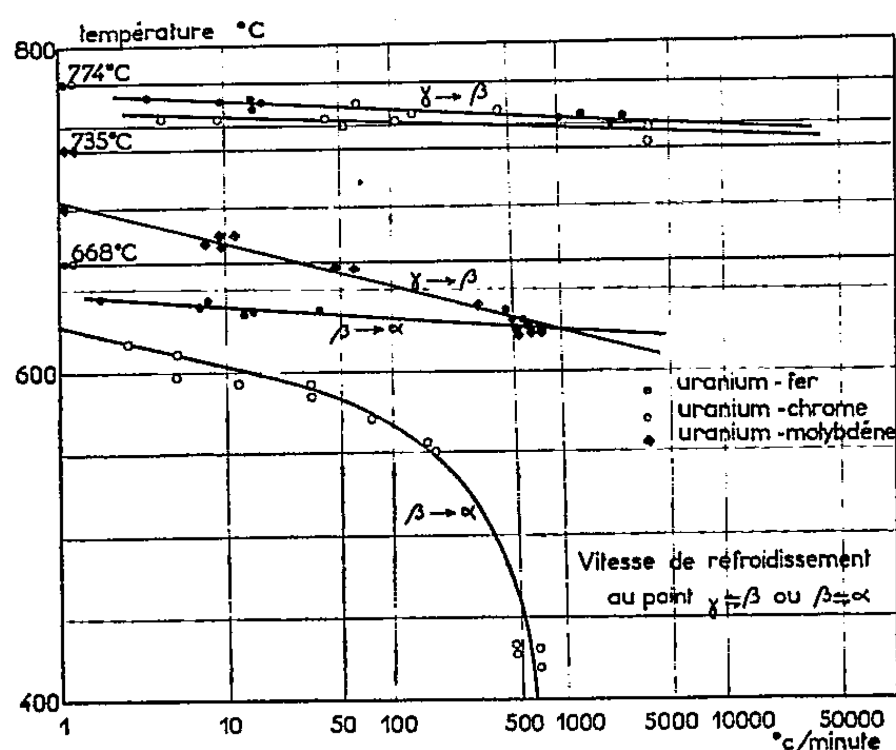


Fig. 3. — Relation entre la vitesse de refroidissement et la température de début des transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ dans les alliages U-Cr à 0,37 % at Cr, U-Fe à 0,34 % at Fe, U-Mo à 2,8 % at Mo, refroidis depuis le domaine γ.

que nous avons étudiée, la transformation directe $\beta \rightarrow \alpha$ ne se produit pas dans le domaine de vitesses de refroidissement 1-120 000° C/mn que nous avons exploré. La phase β se transforme à basse température en phase α martensitique dont le paramètre b est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est plus élevée. La valeur maximale de la contraction de b que nous ayons observée est de 0,03 Å.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) R. Bigot et R. Faivre, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 774; *Revue de Métallurgie*, 53, 1956, p. 131.

(*École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy et Département de Métallurgie du Commissariat à l'Énergie Atomique de Saclay.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *La transformation martensitique des aciers* 18-10 *austénitiques à bas carbone lors de déformations à basses températures.* Note de MM. **Jacques Ménard** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que des tractions répétées plus de 10^5 fois ne modifient ni la quantité ni la texture de la martensite formée par déformation entre 20 et 270° K. La quantité formée, fonction de la température, décroît, à contrainte égale, au-dessous de 140° K.

Les déformations par traction des aciers inoxydables austénitiques s'accompagnent en général d'une précipitation martensitique, qui est particulièrement importante lorsque la déformation a lieu à basse température (1), (2), (3).

Nous avons étudié systématiquement un acier 18 Ni-10 Cr, C < 0,03 %, hyper-trempé, lors de tractions à divers taux et de tractions répétées et fait quelques tractions de longue durée. La proportion M de martensite formée a été mesurée en déterminant la saturation magnétique σ. Les valeurs de σ à l'ambiante et à 4° K présentent un écart sensiblement constant en pourcentage; nous avons donc mesuré σ à l'ambiante dans 20 000 Oe. Dans ces conditions $\sigma_\infty = 149$ u. é. m. C. G. S. par gramme pour l'acier totalement martensitique (4) et $M = \sigma/\sigma_\infty$. Les observations de micrographies électroniques et de rayons X qui ont permis de préciser certains points feront l'objet de publications ultérieures.

On voit figure 1 que la proportion de phase α formée M passe par un

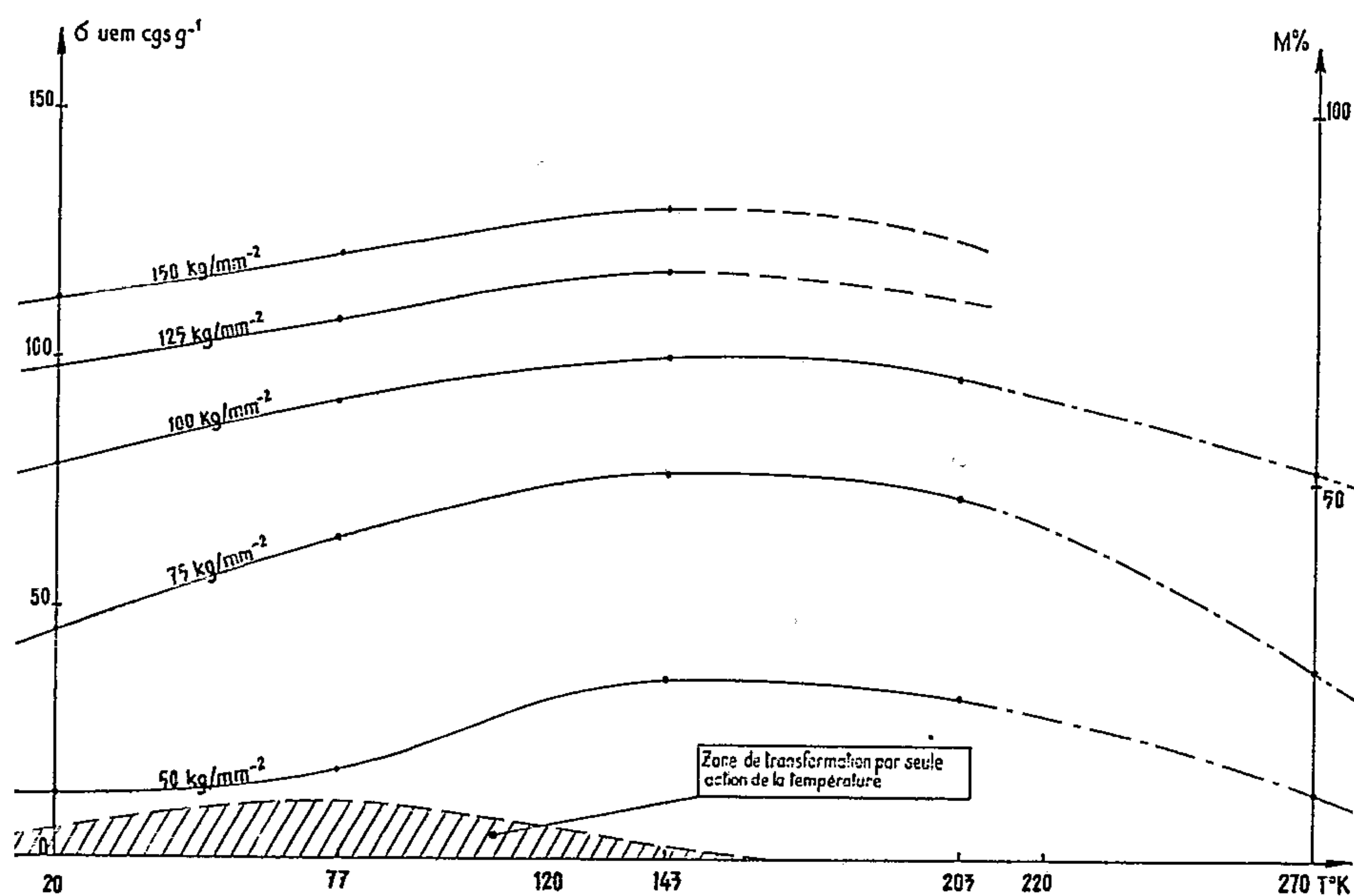


Fig. 1 TRANSFORMATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR UNE CONTRAINTE DONNEE
(Contrainte rapportée à la section finale)

maximum vers 150° K à toutes les contraintes. La transformation est quasi totale, vers cette température, avec un taux de traction, rapporté à la section finale, dépassant 150 kg/mm².

Lors des tractions répétées, nous avons rompu les éprouvettes et mesuré σ. La figure 2 donne à 20° K, M en fonction de la contrainte de traction simple (courbe pleine), et répétée 10^5 à 10^6 fois (petits cercles); les points

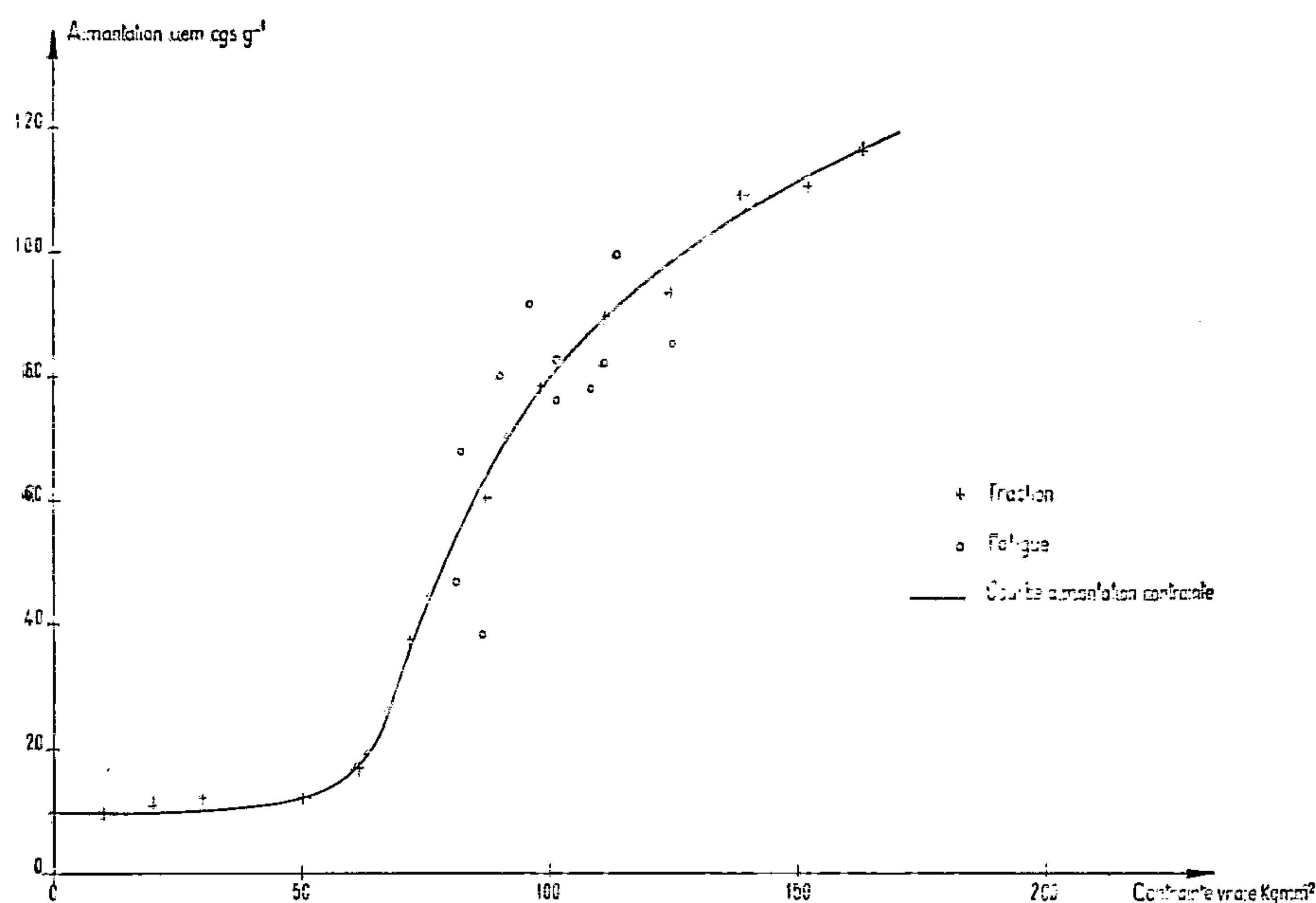


Fig 2 TRANSFORMATION A 20°K

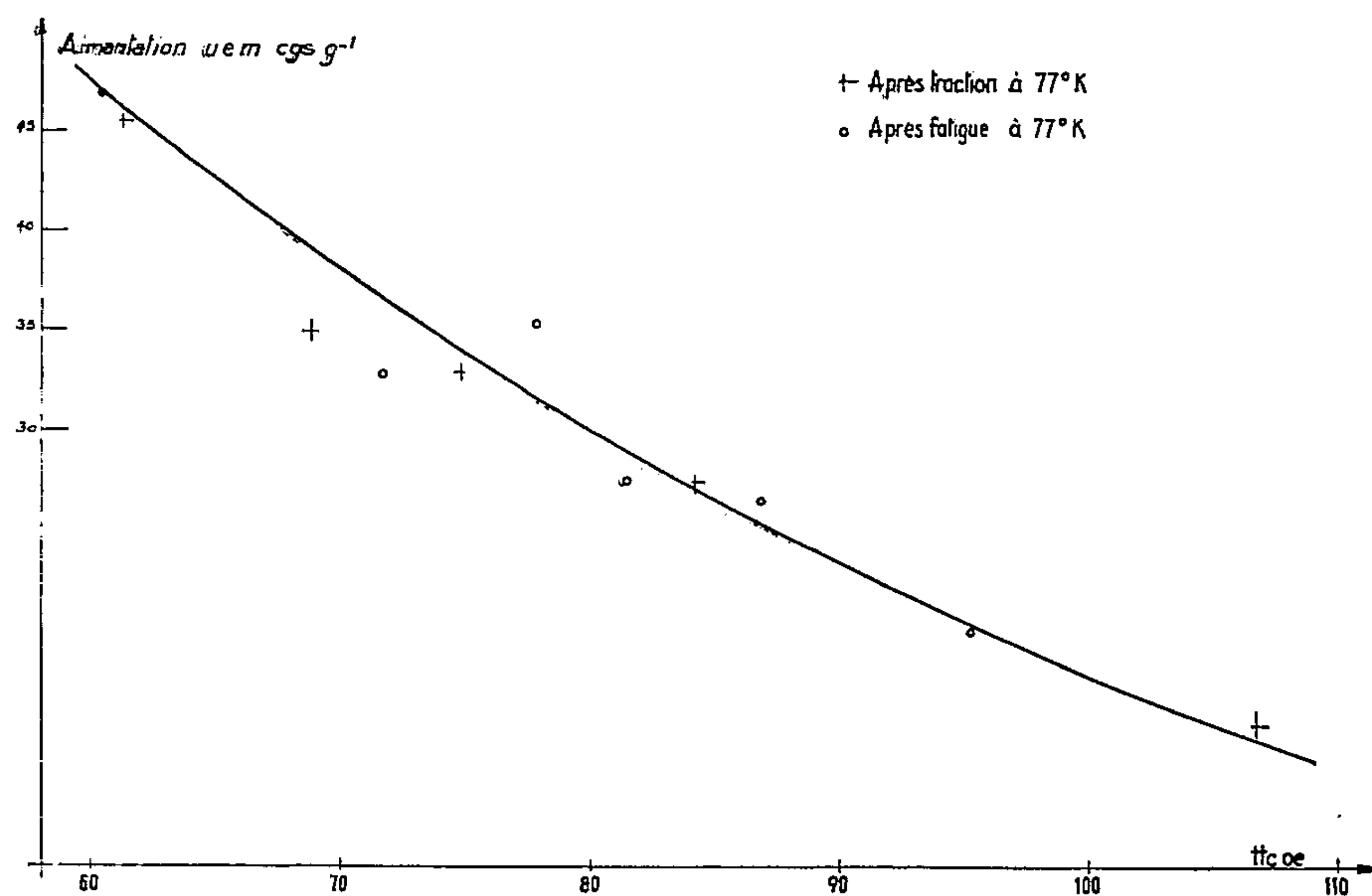


Fig. 3 CORRÉLATION ENTRE L'AIMANTATION ET LE CHAMP CŒRCITIF A 20°K

obtenus tombent sensiblement sur la courbe. Des résultats analogues ont été observés à d'autres températures (de 20° K à l'ambiante). *Les efforts répétés ne s'accompagnent donc d'aucune transformation additionnelle notable.*

La fatigue n'altère pas la fraction déjà transformée : un morcellement donnerait lieu, par exemple, à une augmentation de champ coercitif particulièrement sensible à très basse température ([5]). Or la figure 3 montre que H_c est le même après répétition des tractions. Micrographie et radiocristallographie ont confirmé cette remarque.

La fatigue amène donc la rupture par suite d'un effet localisé : développement de criques existantes (le nombre N d'alternances avant rupture est très sensible à l'état de surface; un polissage électrolytique gagne un facteur trois) ou crées.

Le temps total pendant lequel l'éprouvette est contrainte reste d'ailleurs très court dans des expériences de fatigue. Avec 10^6 tractions à la fréquence de 150 par seconde, durant donc chacune quelques 10^3 μs, il est à peine de quelques minutes.

Effectivement des tractions prolongées, par exemple à 77° K, sous une charge constante de 100 kg/mm² (rapportée à la section initiale) pendant 48 h, font croître l'aimantation de 94 à des valeurs de l'ordre de 100 et l'allongement relatif de 15 % à un peu plus de 17 %. Le même parallélisme de l'accroissement de l'aimantation et de l'allongement s'observe à 0° C.

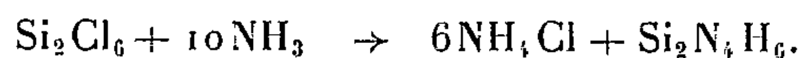
La charge spécifique variant notablement au cours de ces expériences préliminaires leur interprétation quantitative est toutefois difficile. Une étude systématique du fluage sur des échantillons de caractéristiques métallurgiques différentes doit mieux permettre d'élucider la corrélation entre transformation et déformation.

(1) P. Bastien et J. Dedieu, *J. Iron and Steel Inst.*, 83, 1956, p. 254.
(2) T. Angel, *Ibid.*, 177, 1954, p. 155.
(3) B. Jaoul, *Revue du Nickel*, 23, 1957, p. 91.
(4) J. Dedieu, *Thèse*, 1952, Paris.
(5) L. Weil et R. Conte, *Proc. Vth Conf. on Low Temp. Phys. and Chem.*, Madison University, 1958, p. 571.

(*Laboratoire de Basses Températures et Laboratoire d'Essais Mécaniques à Grenoble*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'ammoniac sur l'hexachlorodisilane.* Note de M. **Michel Billy**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action de l'ammoniac sur l'hexachlorodisilane a été signalée en 1890 par Besson (1) qui obtenait à la température ordinaire une combinaison d'addition Si_2Cl_6, 10 N_3H. Selon Schwarz et Sexauer (2), le produit formé doit être considéré comme un mélange de chlorure d'ammonium et d'un composé silicié défini par la relation



$$Si_2Cl_6 + 10NH_3 \rightarrow 6NH_4Cl + Si_2N_4H_6.$$

Ce composé ne serait stable qu'au-dessous de — 10° C et perdrait 1 mol d'ammoniac à la température ambiante pour donner naissance au triimidodisilane $Si_2N_3H_3$. Étant donné l'analogie entre les réactions d'ammoniolyse de l'hexachlorure et du tétrachlorure de silicium, une telle filiation paraît cependant douteuse. Elle rappelle, en effet, celle envisagée autrefois pour expliquer la formation de l'imide $Si(NH)_2$ par l'intermédiaire de combinaisons plus riches en azote et dont l'existence n'a pu être reconnue (3). C'est pourquoi nous avons repris l'étude de cette réaction en cherchant à préciser l'influence de la température sur la nature des composés formés.

La méthode utilisée est la suivante. Une quantité donnée d'hexachlorure de silicium est introduite en présence d'un excès connu d'ammoniac dans une enceinte jaugée, refroidie à — 79° par de la neige carbonique. Après avoir abandonné le système pendant 36 h à cette température, on retire progressivement l'ammoniac en laissant l'équilibre se rétablir entre chaque prélèvement. On peut suivre ainsi, à — 79°, l'extraction de l'ammoniac en fonction de la composition du système Si_2Cl_6-NH_3 et déterminer le nombre de molécules entrées en réaction, puisque la tension de vapeur du triammoniacate NH_4Cl, 3 NH_3 est alors négligeable. Connaissant le volume d'ammoniac libéré après retour à la température ambiante et la quantité de chlorure d'ammonium formé, on déduit enfin la composition des produits de la réaction.

A la température ordinaire, le résultat de la réaction correspond à l'absorption de 9 mol d'ammoniac par molécule d'hexachlorure de silicium :

Si_2Cl_6 millimol	6,40	7,99
NH_3 millimol	57,41	71,11
NH_3/Si_2Cl_6	8,97	8,90

Le produit obtenu est une poudre blanche dont les propriétés sont comparables à celles du produit d'ammoniolyse du tétrachlorure $SiCl_4$ (3). La sensibilité à l'humidité de l'air en particulier est très grande. Les dosages

de l'azote, du silicium et du chlore dans la solution d'hydrolyse permettent de vérifier sa composition globale Si_2Cl_6, 9 NH_3 :

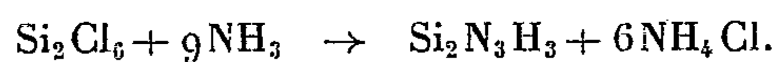
Calculé %, N 29,86; Si 13,31; Cl 50,39; N/Si 4,50; Cl/Si 3,00.

Trouvé %, N 30,11; Si 13,44; Cl 50,57; N/Si 4,49; Cl/Si 2,98.

Les diagrammes de rayons X montrent que le produit de la réaction contient en fait du chlorure d'ammonium. Sa détermination a été effectuée par extractions successives à l'ammoniac liquide puis analyse de la substance extraite. Nous avons obtenu les résultats suivants :

NH_4Cl extrait, millimol.	47,33	98,17
Si_2Cl_6 initial, millimol.	7,99	16,58
NH_4Cl/Si_2Cl_6	5,92	5,92

Tout le chlore du chlorure de silicium initial se retrouve donc sous forme de chlorure d'ammonium, et il n'y a pas d'halogène fixé sur la combinaison siliciée. En conséquence, l'action de l'ammoniac sur l'hexachlorodisilane à la température ambiante peut s'écrire



$$Si_2Cl_6 + 9NH_3 \rightarrow Si_2N_3H_3 + 6NH_4Cl.$$

A basse température, où l'absorption est définie par le rapport $NH_3/Si_2Cl_6 = 27$ (trouvé : 26,98; 26,97), la réaction n'est pas différente, car la quantité d'ammoniac dégagé après retour à la température ambiante correspond uniquement à la décomposition de 6 mol du triammoniacate NH_4Cl, 3 NH_3. Il n'existe donc pas de combinaisons stables à basse température et plus riches en azote que l'imide $Si_2N_3H_3$. Nous retrouvons là les conclusions déjà formulées lors de l'étude de l'ammoniolyse du tétrachlorure de silicium et l'origine des divergences entre les résultats des travaux antérieurs reste la même. Il s'agit d'un phénomène d'adsorption de l'ammoniac par le composé silicié qui, dans le cas de l'imide $Si_2N_3H_3$, est encore plus marqué; on ne peut l'éviter qu'en opérant sous vide.

(1) J. Besson, *Comptes rendus*, 110, 1890, p. 518.
(2) R. Schwarz et W. Sexauer, *Ber.*, 1926, p. 333-337.
(3) M. Billy, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 795-851.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Institut Catholique, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les polyphosphates de calcium.* Note (*)
de Mlle **Claudine Morin** et M. **André Boullé**, présentée par
M. Georges Chaudron.

Préparation de polyphosphates amorphes de calcium à partir de mélanges d'acides polyphosphoriques résultant eux-mêmes du chauffage sous vide de H_3PO_4. Étude de l'évolution thermique de ces polyphosphates ainsi que des di- et triphosphates cristallisés isolés antérieurement.

1. Polyphosphates cristallisés. — Dans une Note précédente (1) nous avons montré qu'il était possible, à partir des mélanges résultant du chauffage du monophosphate Ca $(H_2PO_4)_2$, d'isoler à l'état pur et d'établir les formules des diphosphates $H_2CaP_2O_7$ et $HCa_{3/2}P_2O_7$ et du triphosphate $HCa_2P_3O_{10}$. La déshydratation et l'évolution thermique de ces sels a été suivie par analyse thermogravimétrique (loi de chauffe : 150°/h). Les composés, qui apparaissent au cours de ces évolutions sont déjà connus :

— le diphosphate $Ca_2P_2O_7$, $R = CaO/P_2O_5 = 2$ qui existe sous trois formes cristallines (2) : $\gamma \underset{700^\circ}{\rightarrow} \beta \underset{1140^\circ}{\longrightarrow} \alpha$;

— le pentaphosphate (4) $7\,CaO\,5P_2O_5$, $R = 1,4$ appelé trömelite (2);

— les polyphosphates anhydres : α, β, γ, δ (2), (5) de la famille $P_nO_{3n+1}Ca_{n/2}$ pour lesquels $R \neq 1$; les phosphates γ et δ se transforment au-dessus de 600° en phosphate β.

Le dépouillement des diagrammes X des produits trempés à diverses températures permet de donner les précisions suivantes (pour la commodité de l'exposé, nous commençons par le triphosphate) :

1° *Le triphosphate* $HCa_2P_3O_{10}$, $R = 1,33$. — La perte de poids par chauffage est de 3-3,7 % suivant les échantillons (perte théorique : 2,7 %), elle est terminée à 580°; le mélange contient alors la trömelite $R = 1,4$ et le polyphosphate γ, $R \neq 1$; ce dernier donne naissance ultérieurement au polyphosphate β. Or dans le diagramme d'équilibre P_2O_5-CaO établi par Hill (2) le domaine de stabilité de la trömelite est situé au-dessus de 915°.

2° *Le diphosphate* $HCa_{3/2}P_2O_7$, $R = 1,5$. — Il faut distinguer deux cas :

Si $R > 1,5$ ($R = 1,52$), lorsque la décomposition est terminée (perte : 4,8-5 %; perte théorique : 3,83 %), il apparaît de 500 à 700° le diphosphate $Ca_2P_2O_7$ γ, $R = 2$ et le polyphosphate δ, $R = 1$.

Si $R < 1,5$ ($R = 1,46$), dès que commence la décomposition, il se forme un troisième constituant : le triphosphate $R = 1,33$ si bien qu'à 600° le mélange contient le diphosphate $Ca_2P_2O_7$, $R = 2$, le polyphosphate δ, $R \neq 1$ et la trömelite, $R = 1,4$ hors de son domaine d'équilibre stable.

3° *Le diphosphate* $H_2CaP_2O_7$, $R = 1$. — Un premier départ d'eau (7 % sur 9,15 %) provoque la formation entre 400 et 470° de polyphosphates

amorphes, puis la déshydratation se poursuit jusqu'à 700° cependant que la masse cristallise à l'état de polyphosphate β.

4° *Le diphosphate* $H_{1,26}Ca_{1,37}P_2O_7$ H_2O, R = 1,37. — Il a été isolé par nous [6]; par chauffage jusqu'à 245°, une quantité d'eau équivalente à 1 mol est éliminée et le mélange obtenu contient principalement le diphosphate $HCa_{3/2}P_2O_7$, R = 1,5. A plus haute température apparaissent des polyphosphates condensés; enfin à 600° le produit anhydre est constitué de polyphosphate δ, R $\neq$ 1 et de diphosphate $Ca_2P_2O_7$, R = 2 à l'état de variété β observée normalement au-dessus de 700°.

D'après ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1° Pour un composé donné, des écarts même faibles de la valeur de R par rapport à la valeur théorique modifient l'évolution thermique, cas de $HCa_{3/2}P_2O_7$.

2° Certains composés, telle la trömelite, apparaissent au cours de ces évolutions dans des domaines où ils sont métastables et leurs transformations ultérieures sont souvent très lentes.

2. Polyphosphates amorphes. — Nous avons étudié antérieurement [7] les polyphosphates de sodium qui proviennent de la neutralisation à 0° des mélanges d'acides polyphosphoriques, résultant du chauffage sous vide en nacelle d'or de l'acide H_3PO_4 à des températures comprises entre 100 et 300°. D'une manière analogue, nous avons procédé à la neutralisation en ajoutant progressivement du carbonate de calcium de telle manière que le rapport R $\neq$ 1. Nous observons alors, suivant la valeur $\bar{n}$ du degré moyen de condensation de l'acide (fixé par les conditions de préparation et déterminé par potentiométrie), que le liquide neutralisé se sépare en une ou deux couches. Une phase huileuse dense apparaît lorsque $8<\bar{n}<12$; après décantation elle est séchée sous vide à froid. Quant à la phase légère (ou à la phase unique, dans ce cas $\bar{n}<8$), elle est, soit évaporée dans le vide à froid (alors $\bar{n}$ conserve sensiblement sa valeur), soit soumise à une précipitation par l'éthanol qui provoque la séparation d'une phase huileuse séchée comme la précédente. Les polyphosphates ainsi préparés contiennent de l'eau et d'autant plus que la chaîne est courte; ainsi pour 1 mol P_2O_5 on trouve (les valeurs de $\bar{n}$ étant déterminées sur les mélanges acides) : $2H_2O$ si $\bar{n}=2$; 1,7-1,8 H_2O si $6<\bar{n}<8$; 1,3 H_2O si $\bar{n}=15$. La déshydratation est rapide à partir de températures comprises entre 192° ($\bar{n}=2$) et 245° ($\bar{n}=15$), après un ralentissement progressif elle devient à nouveau rapide à partir de 380° ($\bar{n}=2$) ou 480° ($\bar{n}=15$), mais l'élimination des dernières traces d'eau est toujours difficile. Les phases cristallines qui apparaissent successivement au cours du chauffage sont identifiées à l'aide des diagrammes X des produits trempés à diverses températures; ainsi :

1° pour un polyphosphate $\bar{n}=2$, R = 1,03, à 242° le diphosphate $HCa_{3/2}P_2O_7$ = 1,5 et le triphosphate $HCa_2P_3O_{10}$, R = 1,33 sont présents, ce dernier en faible quantité mais il est nettement plus abondant dans un échantillon trempé à 290°;

2° pour un polyphosphate $\bar{n} = 15$, $R = 1{,}04$ la cristallisation n'est visible que sur des échantillons trempés à 480°, ils contiennent les polyphosphates β et δ.

L'évolution thermique des différents polyphosphates amorphes maintenus à 195-200° (dans l'air ou sous vide) se traduit non par une transformation, mais par un enrichissement très notable en diphosphates, au détriment des termes plus condensés. Les diagrammes X indiquent une cristallisation partielle à l'état des diphosphates $H_2CaP_2O_7$ et $HCa_{3/2}P_2O_7$ (ce dernier est absent si $R < 1$); les chromatogrammes réalisés sur la phase amorphe soluble révèlent également une proportion importante de diphosphates.

Or nous avons montré que les polyphosphates amorphes de sodium se transforment totalement en la variété nouvelle β (isolée par nous) de $H_2Na_2P_2O_7$, au cours de chauffages à 150° sous vide (7), (8). Il est intéressant de constater, sur un nouvel exemple, cette coupure des chaînes par pyrolyse, donnant naissance à des composés pour lesquels $\bar{n} = 2$; rappelons que, pour les polyphosphates linéaires anhydres, de la même série, les spectres infrarouge et Raman indiquent une périodicité à courte distance correspondant à deux tétraèdres PO_4 (9).

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) C. Morin, M.-P. Dubost et A. Boullé, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1116.

(2) W. H. Hill, G. T. Faust et D. S. Reynolds, *Amer. J. Sc.*, 242, 1944, p. 457-477 et 542-562.

(3) A. O. Mc Intosh et W. F. Jablonski, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1424-1427.

(4) S. Ohashi et J. R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 830.

(5) W. L. Hill, J. B. Hendricks, E. J. Fox et J. G. Cady, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1947, p. 1667-1672.

(6) A. Boullé et M.-P. Dubost, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1864-1866.

(7) A. Boullé et C. Morin, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1928-1931.

(8) J. Lecomte, A. Boullé, C. Morin et J. Morandat, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2681-2686.

(9) W. Bues et H. W. Gehrke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 291-306 et 307-323.

(Laboratoire de Chimie de l'École Nationale Supérieure des Mines, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution du bleu de molybdène en milieu aqueux.* Note (*) de M. **Pierre Souchay** et Mme **Simone Ostrowetsky**, présentée par M. Georges Chaudron.

En milieu aqueux, il n'existe qu'une seule catégorie de bleu de molybdène (soluble ou non), avec le rapport $Mo^{V}/Mo^{VI} = 1/2$. Il appartient certainement à la catégorie des isopolyanions, avec passage de certains atomes à des degrés de valence inférieurs. On étudie ses limites de stabilité, assez étroites.

De nombreux dérivés mixtes bleus Mo^{VI}-Mo^{V} ont été décrits [1]. En milieu aqueux, leur nombre excessif semble dû :

— à la difficulté de fixer analytiquement avec certitude le rapport Mo^{VI}/Mo^{V};

— à la facilité avec laquelle la silice des flacons ou réactifs intervient pour donner des composés silicomolybdiques réduits;

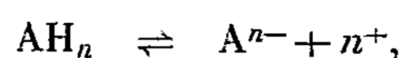
— à la diversité des conditions où ils furent observés (bleus solubles et bleus insolubles).

On a mélangé en proportions diverses une solution de Na_2MoO_4 0,3 M, et une solution de Mo^{V} 0,3 M dans HCl 3 M [2] de façon à ce que la concentration finale en Mo^{VI} soit fixe, soit 0,01 (on a opéré également à 0,02 et 0,01/2); l'acidité est ajustée de façon à se maintenir à une acidité libre de 0,06 environ. En traçant, en fonction du rapport Mo^{V}/Mo^{VI} la courbe de densité optique des mélanges, mesurée à 750 mμ, au bout de 1 h, on observe une variation linéaire ascendante, puis une parallèle à l'axe des abscisses (*fig.* 1), les deux étant séparées par une partie un peu arrondie, due à ce que le complexe n'est pas parfait. Le point d'intersection des deux parties rectilignes permet d'affirmer que le rapport $Mo^{V}/Mo^{VI} = 1/2$ [3].

On a ensuite préparé le sel de rubidium dans les mêmes conditions, mais en milieu plus concentré; il présente un rapport $Mo^{VI}/Mo^{V}/Rb = 2/1/1$.

L'acidité 0,06 représente l'acidité optimale pour la formation du composé; on constate que l'addition d'un acide fort commence à faire apparaître un précipité (bleu de molybdène insoluble) dès que l'acidité libre dépasse 0,1 N. Ce précipité croît par addition plus poussée d'acide, alors que le liquide surnageant s'éclaircit; il est constitué par l'acide insoluble [4]. Aux plus fortes acidités le précipité ne se forme plus, et les solutions se décolorent rapidement, par dismutation en composés de Mo^{V} et Mo^{VI}.

1° Dans la zone d'acidités où l'acide insoluble, que nous noterons AH_n se forme, nous aurons l'équilibre



$$AH_n \rightleftharpoons A^{n-} + n^{+},$$

en supposant les forces d'acidités suffisamment rapprochées pour qu'elles se dissocient pratiquement en même temps (comme c'est le cas pour l'acide molybdique). Dans ces conditions, on peut écrire à force ionique élevée

$$|A^{n-}|.|H^+|^n = S \quad \text{et} \quad \log|A^{n-}| = -n\log|H^+| + \log S.$$

Pour une même concentration en complexe, obtenue avec $Mo^{VI} = 0,01$ et $Mo^{V} = 0,01/2$, à force ionique constante (0,5 M en Cl^-) nous avons fait varier l'acidité par addition de HCl. Au bout de 48 h, la concentration $|A^{n-}|$

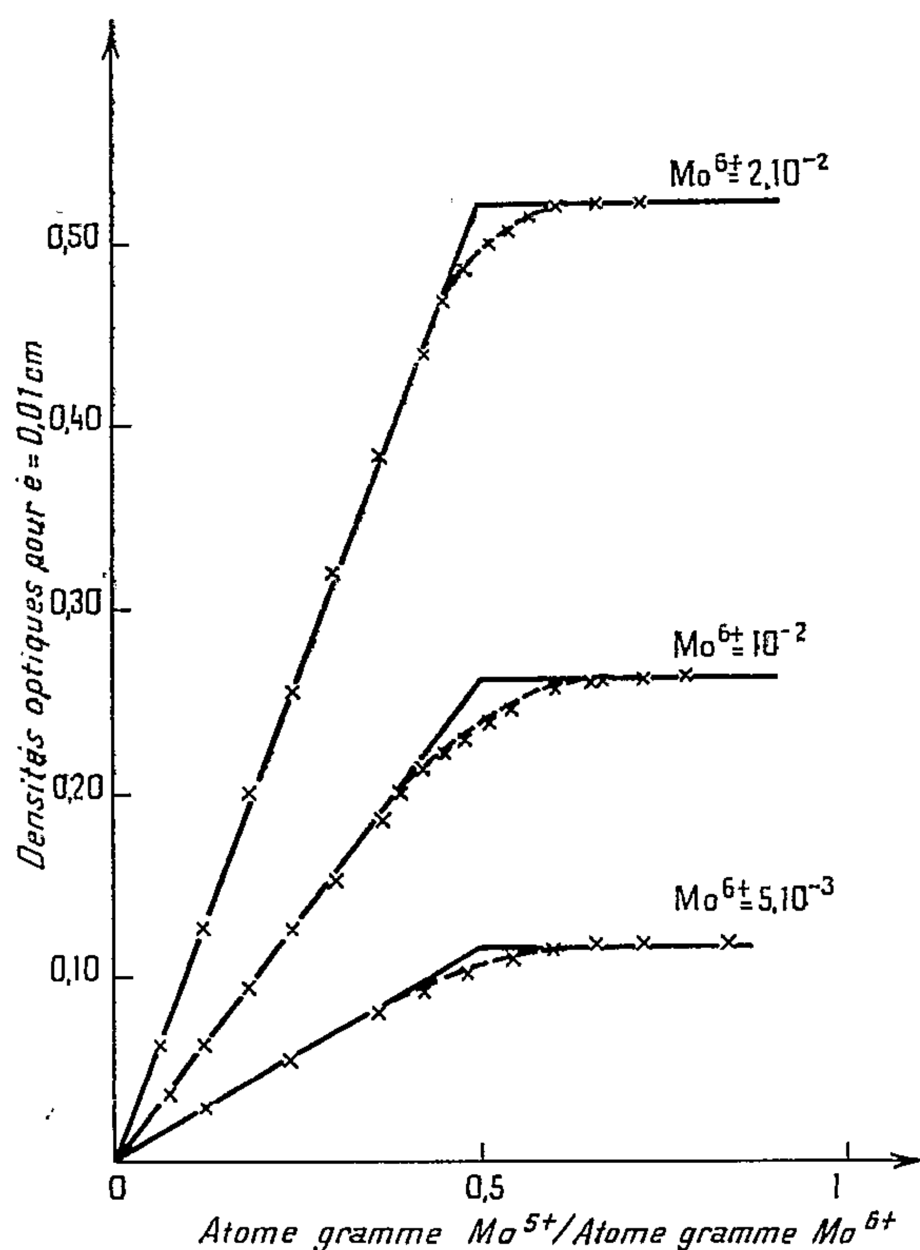


Fig. 1.

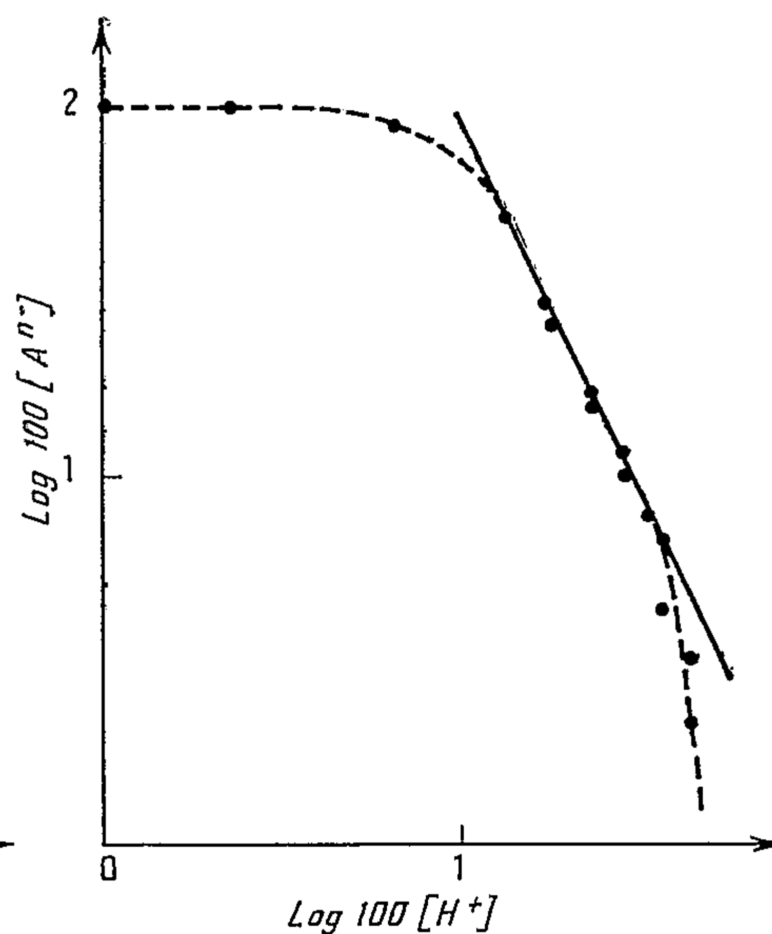
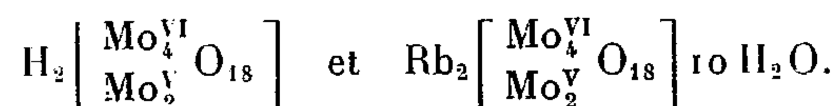


Fig. 2.

était mesurée par spectrophotométrie à 750 mµ et $|H^+|$ par potentiométrie en étalonnant par des solutions de $|H^+|$ connue à même force ionique. En portant log 100 $|A^{n-}|$ en fonction de log 100 $|H^+|$, dans la zone hétérogène, on obtient une droite, sauf pour les derniers points, qui s'en écartent à cause du début de destruction du complexe (*fig.* 2). La pente de 2 correspond à un diacide, dont la formule, ainsi que celle du sel de Rb seraient, d'après les données précédentes :

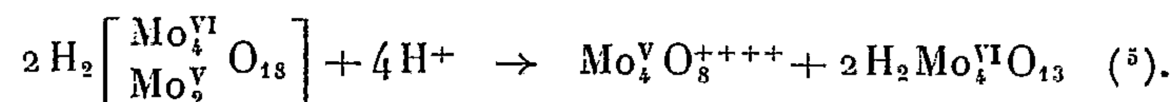


$$H_2\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\Mo_2^{V}\end{matrix}O_{18}\right] \quad \text{et} \quad Rb_2\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\Mo_2^{V}\end{matrix}O_{18}\right]10\,H_2O.$$

2° Les bleus de molybdène (anion et acide insoluble) ne se forment quantitativement que dans des conditions étroites d'acidité.

En milieu moins acide, ils disparaissent au profit d'autres composés plus riches en molybdène, que nous étudierons ultérieurement.

En milieu plus acide, ils se détruisent, les équilibres pouvant s'écrire, d'après ce que nous savons de la constitution des solutions de Mo^{VI} et Mo^{V} :



$$2\,H_2\left[\begin{matrix}Mo_4^{VI}\\ Mo_2^{V}\end{matrix}\,O_{18}\right] + 4\,H^+ \rightarrow Mo_4^{V}O_8^{++++} + 2\,H_2Mo_4^{VI}O_{13} \quad (^5).$$

L'étude de cette région a été réalisée soit en préparant le composé bleu dans les conditions optimales, puis l'amenant à l'acidité voulue, de façon à réaliser une concentration finale de 0,01 en Mo^{VI} et 0,01/2 en Mo^{V}, soit par mélange des constituants dans les mêmes conditions. L'état final est le même dans les deux cas, mais dans la dernière alternative, l'équilibre est atteint lentement, et l'on doit prendre des précautions pour éviter la formation de bleus silicomolybdiques (flacons en polythène, réactifs dépourvus de silice). Dans le premier cas, la concentration du bleu restant était mesurée à 750 mμ après 24 à 48 h.

Si l'acidité n'est pas trop grande, la seule espèce restant en solution est l'anion bleu (*voir* ci-dessus), sinon apparaît Mo^{V} (et également Mo^{VI}). Pour savoir à quelle acidité apparaît Mo^{V}, il suffit de mesurer le rapport Densité optique à 750 mμ/Densité optique à 400 mμ, qui est de 4,5 pour le bleu, et voisin de 0 pour Mo^{V} (Mo^{VI} n'absorbe à aucune de ces longueurs d'onde).

Voici quelques ordres de grandeur :

Acidité libre	0,05	0,10	0,235	0,30	0,40
% de bleu restant en solution	100	Précipité (6)		12	1,2
$\frac{D_{750}}{D_{450}}$ pour le produit resté en solution	4,5	4,6	4,5	3,6	2,8

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) *Voir* GMELIN, 53, 1935, p. 134.

(2) Préparation : *Voir* PALMER, *Exp. inorg. Chem.*, Cambridge University Press.

(3) En accord avec les études de réduction électrolytique de Arnold et Walker (*J. South. African Chem. Inst.*, 9, 1956, p. 80).

(4) C'est cet acide qui a été obtenu et décrit par Treadwell et Schaeppi (*Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 771).

(5) Aux fortes acidités, $Mo_4^{V}O_8^{++++}$ se trouvant en équilibre avec d'autres complexes chlorhydriques (SIMON et SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 23, 1956, p. 1402) et $Mo_4^{VI}O_{13}H_2$ en équilibre avec le cation molybdique (Mlle CHAUVEAU, SCHAAL et SOUCHAY, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 194).

(6) Cette région a été étudiée ci-dessus.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les hydrates du diborate de lithium.* Note (*) de M. **Roger Bouaziz**, présentée par M. Louis Hackspill.

Deux hydrates existent. L'un : $Li_2B_4O_7.4H_2O$ est le seul solide en équilibre avec les solutions sous la pression atmosphérique. Les cristaux au contact de l'air perdent 1 mol d'eau dès la température de 50° C. L'hydrate 3 H_2O est en équilibre avec les solutions sous pression entre 150 et 260° C.

Pendant longtemps, il était admis que le diborate de lithium ne pouvait cristalliser à partir des solutions aqueuses. Celles-ci, évaporées conduisaient à un produit gélatineux (1); et l'addition d'alcool amenait la précipitation d'un solide amorphe (2), (3).

En 1954, j'ai réussi, en collaboration avec M. Rollet, à obtenir le diborate cristallisé au cours d'une étude du ternaire $H_2O—B_2O_3—Li_2O$ (4) et (5). Mais la détermination de l'eau de cristallisation s'est révélée délicate en raison de la fragilité de l'hydrate formé. L'étude du ternaire $H_2O—Li_2B_4O_7—LiCl$ a permis de résoudre ce problème. L'isotherme 30° ne comporte que deux branches de courbe : l'une, courte est relative au

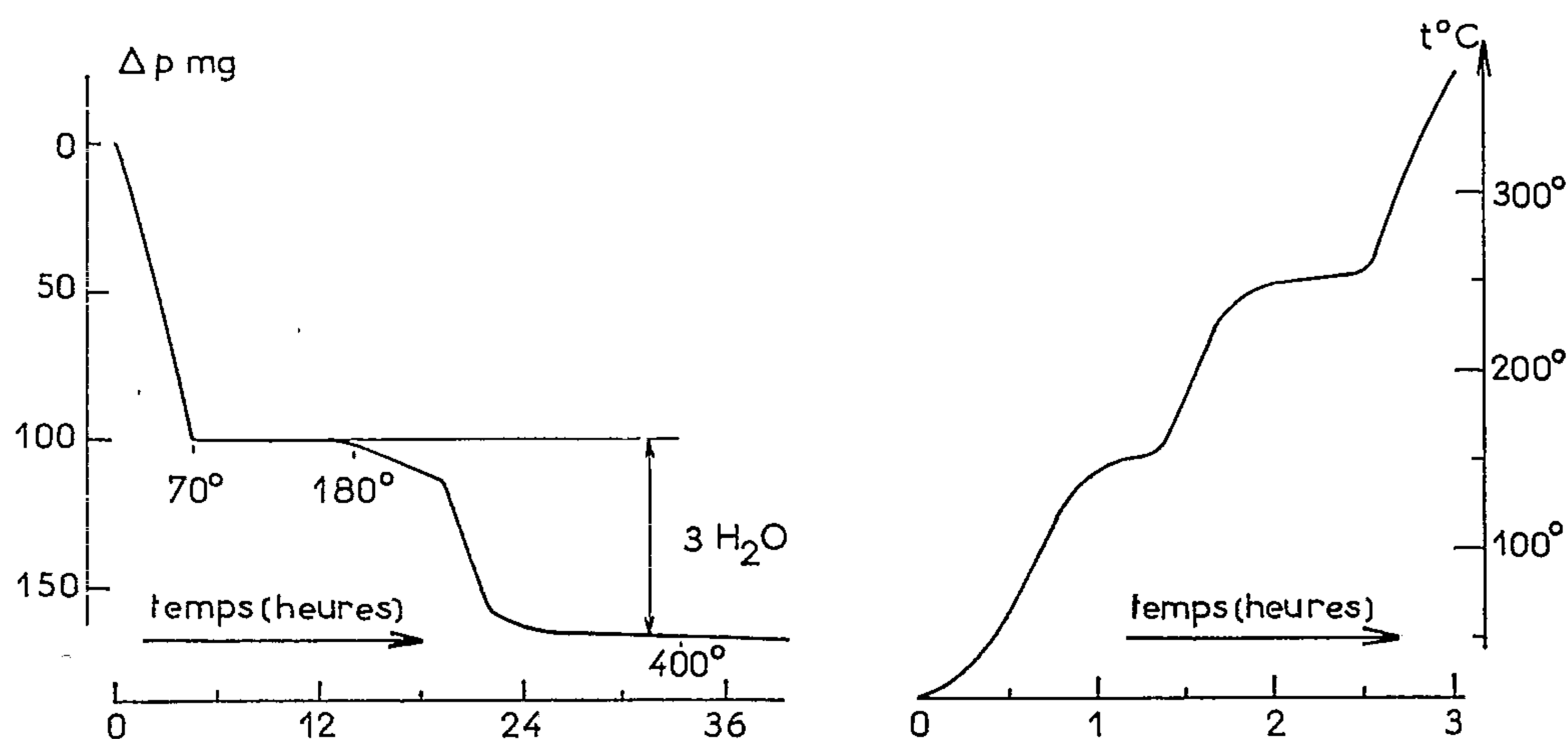


Fig. 1.

chlorure, l'autre, très longue, et partant de forme favorable pour une telle détermination, correspond au diborate de composition : $Li_2B_4O_7.4H_2O$.

Lors de la publication de ces résultats (5), j'ignorais l'existence d'un article qui venait tout juste de paraître dans une revue américaine (6); il y était signalé un diborate de lithium cristallisant avec 3 mol d'eau.

J'ai donc repris l'étude des hydrates du diborate de lithium en reprenant d'abord l'examen du ternaire $H_2O—Li_2B_4O_7—LiCl$. L'isotherme 30°

a confirmé mes résultats précédents. Le long de la branche, lieu des solutions saturées en diborate hydraté, un faisceau de directions point solution - point reste converge vers la composition du diborate à $4H_2O$. Le point « ensemble » a été également utilisé pour le tracé de ces droites. Par contre, l'isotherme 80° m'a conduit nettement à la composition du diborate à $3H_2O$, du moins pour la partie de la branche de courbe située au voisinage de la solution saturée à la fois en chlorure et diborate. Pour cette isotherme, les directions point solution - point ensemble ont été utilisées, le prélèvement du reste s'avérant délicat.

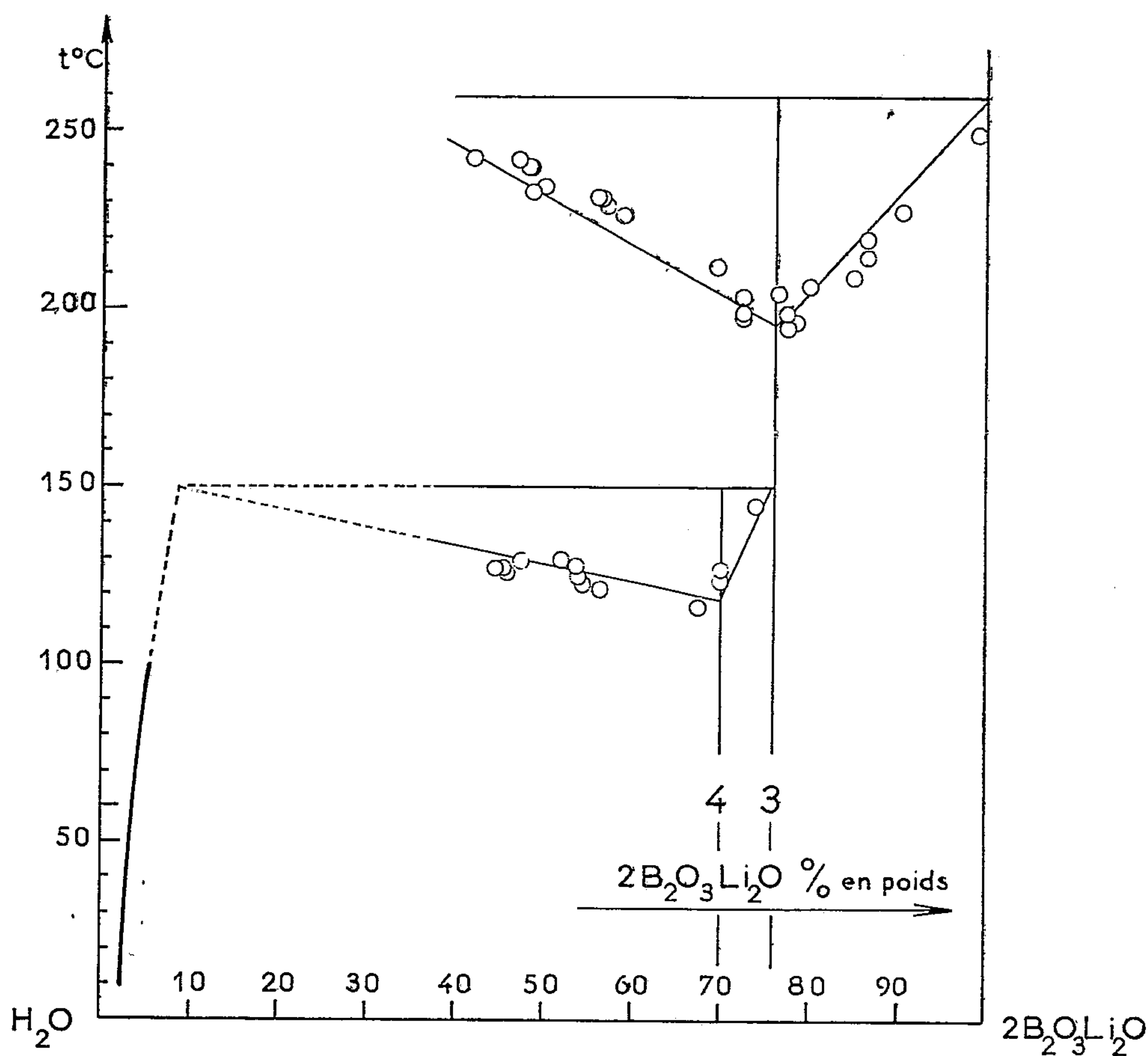


Fig. 2.

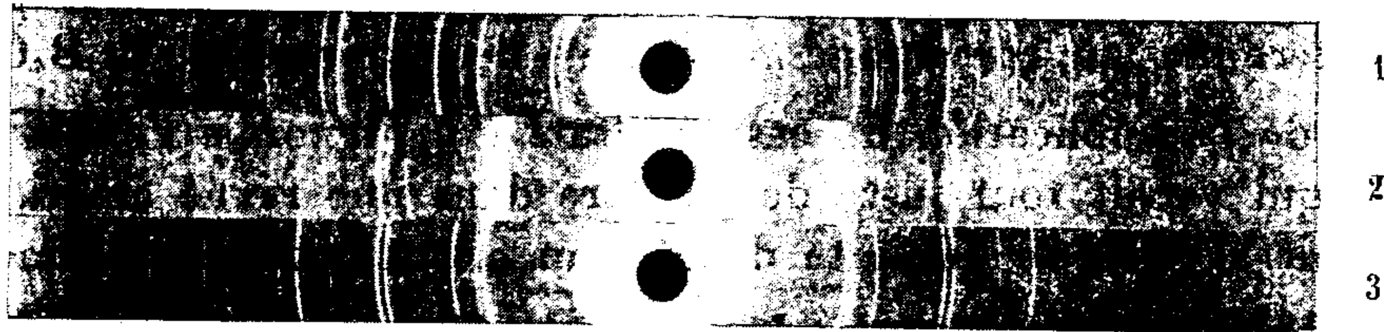


Fig. 3.

La déshydratation a été suivie à la thermobalance. La figure 1 (partie gauche) donne une courbe obtenue avec une vitesse d'échauffement de 12°/h en partant de cristaux très humides. Un palier net met en évidence le trihydrate. En réalité, comme il sera indiqué plus loin, la perte de poids située avant le palier ne correspond pas à un simple départ d'humidité; il s'y ajoute une première étape de la déshydratation qui se mêle au départ de l'eau imbibant les cristaux.

J'ai enfin entrepris une étude systématique du binaire eau — diborate de lithium par analyse thermique directe, sous pression, à l'aide de la bombe décrite dans une Note précédente ([7]). Un mélange à 70 % en poids fournit la courbe d'échauffement reproduite sur la figure 1 (partie droite). Deux paliers de transition l'un à 150°, l'autre à 260° sont observés; l'analyse thermique a pu être conduite jusqu'à 450° sans révéler d'autre accident. L'établissement d'un graphique de Tammann s'imposait pour l'identification des deux hydrates mis en évidence par ces paliers d'invariance. Des cristaux humides ou partiellement déshydratés ont été ainsi traités. Les durées de paliers, ramenées à l'unité de masse du produit mis en œuvre, sont portées en dessous des horizontales d'invariance. La figure 2 donne aussi l'allure générale des équilibres liquide-solide. Entre l'eutexie glace et le point d'ébullition normal de la solution saturée 100°,7 ($Li_2B_4O_7$ = 5,50 % en poids), c'est le tétrahydrate qui constitue la phase solide contrairement aux résultats présentés par Reburn et Gale ([6]). Le tétrahydrate est en équilibre avec le trihydrate et la solution à la température de 150°. Le trihydrate donne directement le diborate anhydre à 260°, ce qui sera vérifié par l'examen aux rayons X.

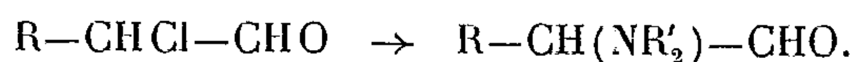
La figure 3 montre les spectres de rayons X obtenus en utilisant le montage Seeman-Bohling. Les spectres des diborates anhydre 3 et tétrahydraté 1, sont obtenus très facilement. Ce dernier est d'ailleurs cité dans l'index ([8]), mais il lui est attribué à tort une formule en $5H_2O$. Le spectre du diborate trihydraté n'a pu être obtenu seul; ses raies sont toujours accompagnées de celles du diborate anhydre. Le cliché 2 donne un des aspects de la superposition des deux spectres. D'une manière générale le trihydrate exposé aux rayons X donne le spectre du tétrahydrate. Il semble que ce corps, de nature microcristalline, se réhydrate très rapidement au contact de l'air humide.

(*) Séance du 13 juin 1960.
(1) DUKELSKI, *Z. anorg. allg. Chem.*, 54, 1907, p. 45.
(2) FILSINGER, *Arch. Pharm.*, 208, 1876, p. 211.
(3) GODE, *Latvijas P. S. R. Zinatun Akad. Vestis*, 1949, n° 3 (Whole n° 20), 91-96.
(4) ROLLET et BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1227.
(5) ROLLET et BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1104.
(6) REBURN et GALE, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 19.
(7) ROLLET et BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.
(8) *Index to the X-Ray Powder data file*, publié par The American Society for Testing Materials.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction anormale des acétates métalliques sur les aldéhydes α-halogénés.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Riehl**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des acétates sur les aldéhydes α-halogénés non ramifiés forme des acétoxy-1 alcanones-2 à la place des acétoxy-aldéhydes attendus. Ceux-ci s'obtiennent à partir des aldéhydes simples par le tétracétate de plomb.

On sait que l'action des réactifs nucléophiles sur les aldéhydes α-halogénés conduit souvent à des produits de substitution en apparence directe, comme dans l'exemple des amines [1]



$$R{-}CHCl{-}CHO \rightarrow R{-}CH(NR'_2){-}CHO.$$

On devrait attendre une réaction analogue avec les ions acétate et la formation d'un acétoxy-aldéhyde $R{-}CH(OCOCH_3){-}CHO$ (I). Par cette voie, Muths [2] a obtenu aisément des composés qui paraissaient mériter la formule (I). L'acétate de sodium et l'acétate d'argent donnent le même produit. Nous avons été amené à contrôler l'identité de ces composés par une méthode indépendante, l'attaque des aldéhydes par le tétracétate de plomb, dont on connaît l'effet acétylant en α par rapport à un carbonyle [6]. Le produit obtenu, dont toutes les propriétés ont confirmé la structure (I), s'est révélé nettement différent du produit de Muths. Pour celui-ci, la formation d'une osazone, identique à celle de (I), oblige à envisager la formule d'une acétoxy-cétone $R{-}CO{-}CH_2{-}OCOCH_3$ (II). Une synthèse nouvelle a permis son identification certaine :



$$R{-}COCl + CH_2N_2 \rightarrow R{-}CO{-}CHN_2 \rightarrow R{-}CO{-}CH_2{-}OCOCH_3.$$

Cette acétoxy-cétone possède effectivement les propriétés du produit de Muths. Les deux produits, nettement distincts, se ressemblent seulement en milieu basique, qui provoque la saponification, suivie de l'isomérisation classique entre les hydroxy-aldéhydes et les hydroxy-cétones. Le tableau I résume ces observations dans l'exemple où $R=C_5H_{11}$.

Tableau I.

	Acétoxy-aldéhyde (I *d*).	Acétoxy-cétone (II *d*).
Ébullition	104°/14 mm	115°/15 mm
Ultraviolet (dioxanne)	$\lambda_m = 2950$ Å; $\varepsilon = 17$	$\lambda_m = 2790$ Å; $\varepsilon = 23$
DNPH, Défaut [a]	F 89-90°	F 66-67°
DNPH, Excès [b]	F 184°	F 184°
SCA [c]	F 113°	F 61-62°
Schiff, coloration	Immédiate	Très lente
Fehling	Précipité	Précipité
Tollens	Pas d'action	Pas d'action
Hydrolyse acide	Produit liquide	Solide F 117° [d]

[a] Dinitro-2.4 phénylhydrazone; [b] Dinitro-2.4 phénylosazone; [c] Semicarbazone; [d] α-hydroxy-heptanal.

Ces observations ont été confirmées dans quelques exemples homologues. Les résultats sont réunis dans le tableau II. La composition de tous les produits a été vérifiée par l'analyse et par le calcul de la réfraction moléculaire.

TABLEAU II.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-CHO + Pb(OAc)_4 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OAc}{\underset{|}{C}}-CHO$$

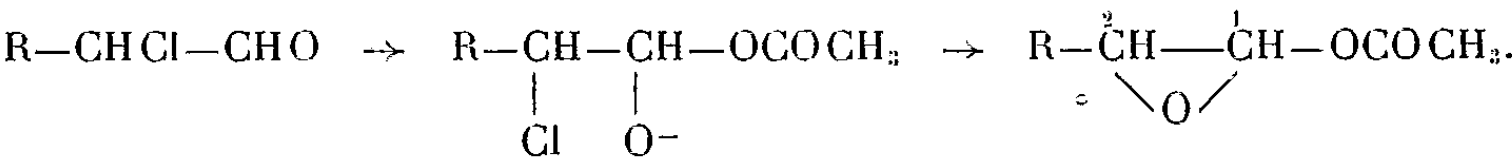
	R.	R'.	É (°C/mm).	n_D.	d.	DNPH (°C).	SCA (°C).
(I*a*)......	CH_3	H	63-64/16	-	-	98-99	152,5-153,5
(I*b*)......	C_2H_5	H	64-66/13	1,4112/19°	1,018/19°	104-105	-
(I*d*)......	C_5H_{11}	H	104/14	1,4280/21	0,962/21	89-90	113-113,5
(I*e*)......	CH_3	CH_3	51-52/12	1,4105/19	1,013/19	154-155	135-136

$$R-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CHO + AcO^{(-)} \rightarrow R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-OAc.$$

	R.	R'.	É (°C/mm).	n_D.	d.	DNPH (°C).	SCA (°C).
(II*a*)......	CH_3	H	69/14	1,4165/21°	-	114-114,5	139-140
(II*b*)......	C_2H_5	H	76-77/13	1,4190/19	1,044	92	121
(II*c*)......	C_4H_9	H	99-100/14	1,4260/20	0,991	-	100
(II*d*)......	C_5H_{11}	H	109-110/12 (F 24°)	1,4350/19	0,981	66-67	61-62
(I*e*)......	CH_3 (*)	CH_3	50-51/10	1,4108/18	1,017	154-155	135-136

(*) Avec l'isobutanal chloré, le produit formé par l'acétate de sodium est identique à (I*e*).

L'attaque nucléophile de l'anion acétoxy se fait donc anormalement, avec transposition. L'obtention finale d'un groupe acétine sur le carbone terminal conduit à admettre sa fixation primaire sur le carbonyle, suivie d'une substitution nucléophile intramoléculaire avec formation d'un époxyde, comme on l'avait admis dans d'autres exemples ([1]).



Cette fois pourtant, ce n'est plus le groupe anionique fixé qui migre sur le carbone 2 avec rupture du cycle époxydique et régénération de la fonction aldéhyde. La coupure se fait en sens inverse, par migration d'un hydrogène anionique du carbone 2 vers 1 et formation d'une fonction cétone :



Une migration d'hydrogène anionique avait été envisagée dans l'hydrolyse anormale des halogénoaldéhydes avec formation d'acides saturés ([5]), mais l'orientation en est opposée dans ce cas.

Les phénomènes ne sont plus les mêmes lorsque l'aldéhyde est ramifié en α. Alors l'évolution de l'époxyacétate primaire envisagé est différente. On obtient, avec l'aldéhyde isobutyrique chloré, un acétoxy-aldéhyde, identique à celui que donne l'attaque de l'isobutanal par le tétracétate de plomb $(CH_3)_2C(OCOCH_3)—CHO$ (I*e*). On retrouve donc ici, dans l'exemple ramifié, la même migration du réactif nucléophile que dans le cas des amines, avec les aldéhydes ramifiés ou non.

Acétoxy-1 heptanone-2 (II *d*). — 1 mole de chlorure de caproyle est traitée par le diazométhane dans l'éther à froid, pendant 12 h. La diazocétone distille à 101-102° sous 13 mm, avec des pertes sensibles. 5 g de diazocétone sont chauffés à l'ébullition avec 2 g d'acide acétique. On isole avec un rendement quantitatif un produit fondant à 24°, identifié avec l'acétoxy-cétone provenant de l'aldéhyde chloré. Ses spectres ultraviolet et infrarouge, ainsi que ses deux dérivés sont les mêmes.

Acétoxy-1-propanone (II *a*). — Préparation par 6 h d'ébullition de la monochloracétone avec l'acétate de potassium dans l'acide acétique la DNPH est connue (4).

Acétoxy-aldéhydes (I *a*, *b*, *d*, *e*). — Le tétracétate est obtenu par action de Pb_3O_4 sur le mélange d'acide et d'anhydride acétiques. Après dissolution complète à 80°, on ajoute en une fois l'aldéhyde fraîchement distillé. La réaction est complète après 10 mn. Pour (I *d*), on verse dans l'eau, extrait à l'éther et distille (Rdt 28 à 40 %). Pour (I *a*, *b*, *e*), on chasse le solvant sous vide et reprend à l'éther.

Acétoxy-cétones par les chloraldéhydes. — Les aldéhydes chlorés sont préparés d'après (3). On fait bouillir 48 h dans l'acide acétique avec un léger excès d'acétate de sodium anhydre. Le produit est versé dans l'eau, extrait à l'éther et distillé (Rdt 30 à 80 %).

(*) Séance du 13 juin 1960.

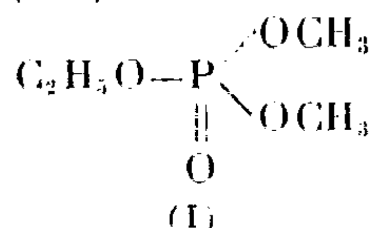
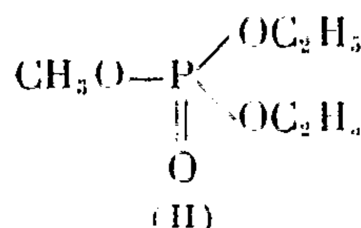
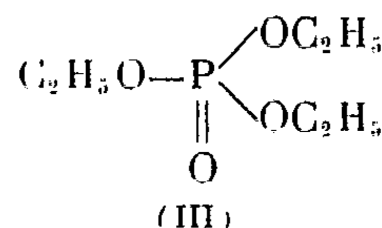
(1) Kirrmann, Muths et Riehl, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1469.
(2) Muths, *Thèse Ing.-Docteur*, Strasbourg, 1955.
(3) Riehl, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1321.
(4) Reich, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 68.
(5) Kirrmann et Chancel, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 711.
(6) Dimroth, *Ber. Chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1375.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure;
Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'hydrolyse du diméthyléthylphosphate, du méthyldiéthylphosphate et du triéthylphosphate en fonction du pH.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Masse** et M. **Louis Domange**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse du diméthyléthylphosphate, du méthyldiéthylphosphate et du triéthylphosphate a été étudiée à 101-102° à différents pH, l'ordre de la réaction et les constantes de vitesse ont été déterminés.

Dans une récente Note [1] nous avons étudié l'hydrolyse du triméthylphosphate. Nous avons depuis étendu ce travail au diméthyléthylphosphate (I), au méthyldiéthylphosphate (II) puis au triéthylphosphate (III).

La vitesse de la réaction d'hydrolyse de ces différents esters a été réalisée à divers pH, de 0 à 11, et à des températures de 101 à 102°.

La réaction d'hydrolyse des triesters étudiés est également une réaction du premier ordre comme dans le cas du triméthylphosphate, l'expression $(1/t)\,\mathrm{Log}\,(C_0/c)$, étant une constante.

Les valeurs prises par la constante K en fonction du pH sont (t étant exprimé en secondes) les suivantes :

Diméthyléthylphosphate.

pH......	0	1	2,6	4,7	6,1	6,8
10^5K....	6,48	2,45	2,92	3,95	4,65	7,06
pH......	7,2	7,5	8,1	9,3	10,2	11
10^5K....	7,36	7,36	3,40	5,45	10,4	27,8

Méthyldiéthylphosphate.

pH......	0	1	2,5	4,9	5,2	6,1
10^5K....	4,39	1,59	1,58	1,86	2,02	2,30
pH......	7,2	8,2	9,3	9,9	11,3	-
10^5K....	3,93	1,93	2,60	4,09	12,4	-

Triéthylphosphate.

pH......	0	1	2,8	4,9	6	7,1
10^5K....	1,82	0,84	0,79	0,95	1,06	1,30
pH......	7,5	8,2	8,9	9,5	10,1	11,4
10^5K....	1,30	0,85	0,95	1,24	1,65	5,79

La substitution d'un radical « éthyl » à un radical « méthyl » se traduit par une diminution de la valeur de la constante K, à un même pH, comme l'indiquent les tableaux ci-dessus et le tableau précédemment publié [1].

A pH 1 par exemple la valeur de la constante K pour le diméthyléthyl-

phosphate est supérieure à celle du méthyldiéthylphosphate, qui est elle-même supérieure à celle du triéthylphosphate. Il en est de même quel que soit le pH envisagé.

Nous avons essayé de mettre en évidence le diester formé au cours de l'hydrolyse des triesters mixtes, en tubes scellés à 100° à des pH variant de 6,8 à 4, pH auxquels le diester ne s'hydrolyse pas.

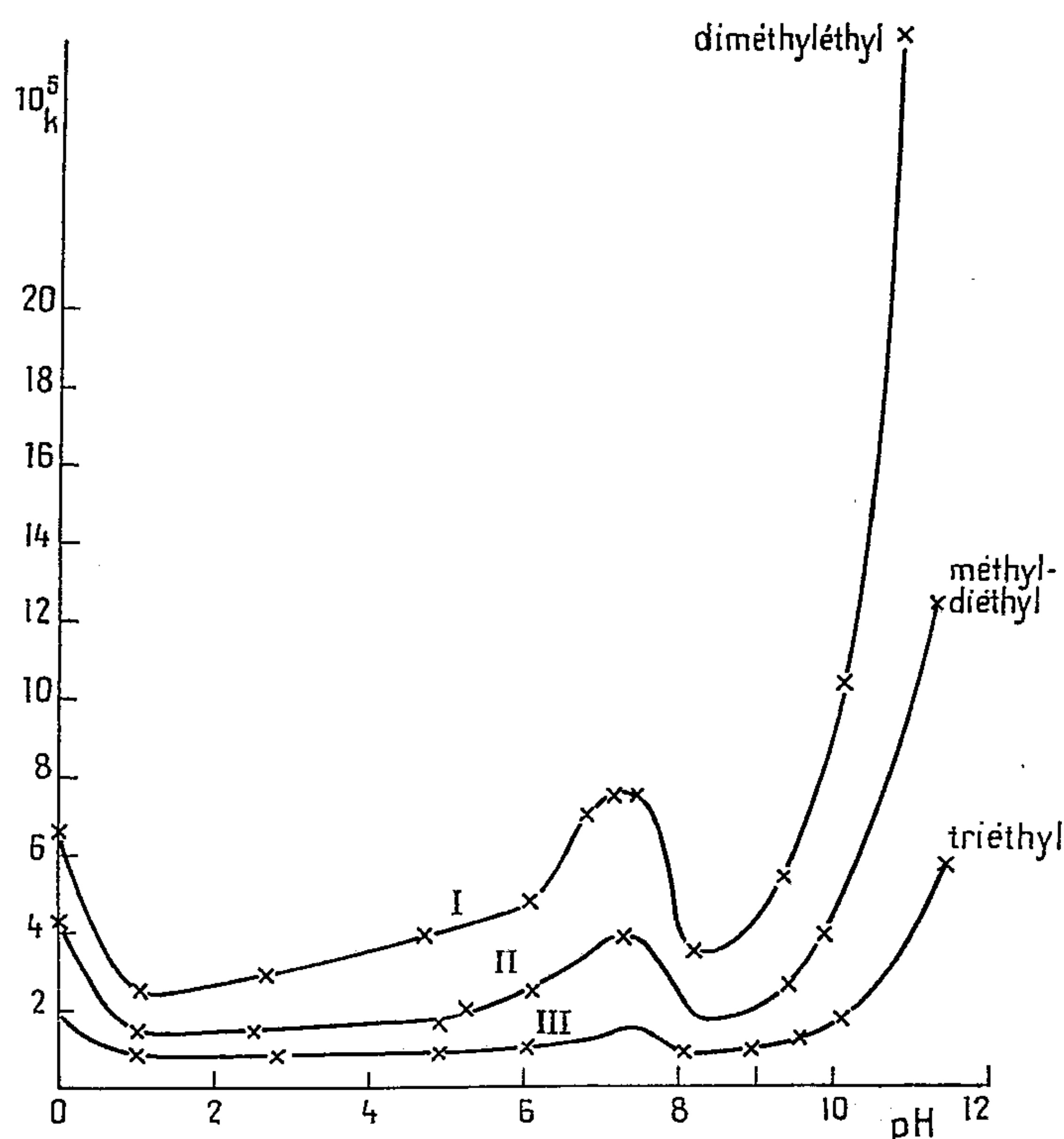


Fig. 1.

Des dosages colorimétriques de l'alcool méthylique ([2]) mis en liberté ont permis de constater que dans le cas du diméthyléthylphosphate le diester peut être considéré comme formé très probablement de méthyléthylphosphate seul; en ce qui concerne le méthyldiéthylphosphate le diester paraît être formé de méthyléthylphosphate et de diéthylphosphate en quantités sensiblement égales.

Les différences notables entre les vitesses d'hydrolyse des différents esters peuvent peut-être expliquer leur action anticholinestérasique très différente, récemment étudiée par J. Cheymol, P. Chabrier, J. Murad et M. Selim ([3]).

(*) Séance du 13 juin 1960.

([1]) L. Domange et J. Masse, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2209.

([2]) R. N. Boos, *An. Chemistry*, 20, 1948, p. 964-965.

([3]) J. Cheymol, P. Chabrier, J. Murad et M. Selim, *Thérapie*, 2, 1960, p. 237-241.

(Laboratoire National de la Santé Publique.
Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les pyridyl-4 cétimines.* Note (*) de MM. **Pierre Bourbon**, **Robert Malbosc** et **Philippe Puig**, présentée par M. René Fabre.

Emploi de la méthode classique de Ch. Moureu et G. Mignonac; comme dans le cas des pyridyl-3 cétimines, les complexes azoto-bromo magnésiens sont formés soit par ouverture du groupement fonctionnel nitrile, soit par fixation sur l'azote pyridique. L'étude de la cinétique des réactions de condensation de la pyridyl-4 phénylcétimine avec l'aniline montre les variations de l'influence modératrice de l'azote pyridique sur la fonction imine.

L'étude comparative des propriétés chimiques des pyridyl-3 cétimines et de leurs analogues phényliques fait apparaître une différence de réactivité et d'aptitude à la condensation, mettant en évidence l'influence modératrice de l'atome d'azote pyridique sur la fonction imine ([1]).

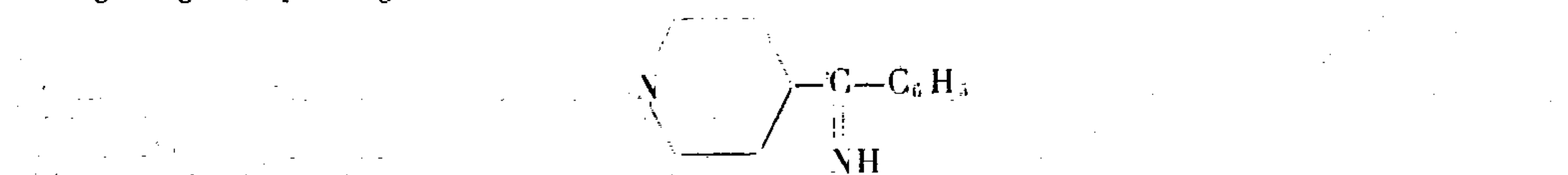
Nous avons poursuivi cette étude en préparant les pyridyl-4 cétimines qui ne sont pas connues afin de les comparer à leurs isomères en position 3 et aux dérivés phényliques correspondants.

Pour les atteindre nous avons utilisé la méthode générale décrite par Ch. Moureu et G. Mignonac de condensation des nitriles avec les organomagnésiens correspondants.

Lorsqu'on oppose le pyridyl-4 nitrile aux réactifs de Grignard en introduisant progressivement ces derniers dans la liqueur éthérée de nitrile ([1]), on note la formation immédiate d'un précipité blanc floconneux évoluant après un chauffage prolongé (3 h) vers des colorations variant du jaune au brun foncé suivant les cas; en effet, comme dans le cas du pyridyl-3 nitrile, cette réaction s'effectue par fixation du magnésien sur l'azote du noyau pyridique et par ouverture du groupement fonctionnel nitrile. Nous avons pu, lors de la décomposition par un réactif protonique du complexe azotohalogénomagnésien, convenablement isolé, résultant de la condensation mole à mole du pyridyl-4 nitrile avec le bromure de méthylmagnésium, par la mesure du CH_4 produit, établir que 33 % du réactif de Grignard demeurent fixés sur l'azote pyridique. Aussi avons nous été conduits à utiliser un excès de magnésien, soit 2,5 moles pour une de nitrile.

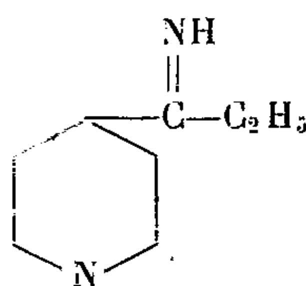
A partir des complexes azotohalogénomagnésiens, les pyridyl-4 cétimines sont libérées, soit par hydrolyse ménagée à l'aide de glace et de $Cl\,NH_4$, soit par action de l'acide oxalique en milieu anhydre et décomposition de l'oxalate d'imine ainsi formé par un lent courant de NH_3.

Pyridyl-4 phénylcétimine :



La pyridyl-4 phénylcétimine a été préparée en décomposant le complexe azotobromomagnésien de couleur jaune foncé, soit à l'aide de glace et de Cl NH_4, soit par le procédé à l'acide oxalique; mais en raison de la faible sensibilité de cette base à l'hydrolyse, nous proposons de préférence le premier procédé. Elle est extraite par épuisement à l'éther, puis distillée sous vide. La base se présente sous la forme d'une huile jaune verdâtre à odeur vireuse : $É_{0,5}$ 126°; $É_2$ 135°; n_D^{21} 1,6098 (pyridyl-3 phénylcétimine, $É_{1,5}$ 130°, $n_D^{18,5}$ 1,6134; diphénylcétimine, $É_{3,5}$ 127°, n_D^{19} 1,7191).

Pyridyl-4 éthylcétimine :

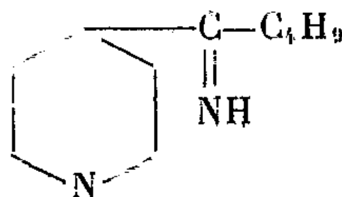


Cette base étant très sensible à l'hydrolyse, nous avons décomposé le complexe azotobromomagnésien marron foncé par la méthode à l'acide oxalique. La solution éthérée abandonne une huile qui est séparée à la distillation en deux fractions :

1° Pyridyl-4 éthylcétimine, huile jaune clair : $É_3$ 101°, n_D^{22} 1,6060 (pyridyl-3 éthylcétimine, $É_{3,5}$ 89°, n_D^{19} 1,5343; phényléthylcétimine, $É_{13,5}$ 101°,5, n_D^{22} 1,5476).

2° Éthyléthylidène dipyridyl-4 cétisocétimine; huile visqueuse orangée : $É_2$ 170°, $n_D^{18,6}$ 1,5980 (éthyléthylidène dipyridyl-3 cétisocétimine, $É_2$ 156°; cétisocétimine de la phényléthylcétimine, $É_{2,5}$ 158-158°,5).

Pyridyl-4 butylcétimine :



La condensation du bromure de butylmagnésium conduit à un complexe blanc qui évolue vers le jaune et le brun foncé par chauffage prolongé à la température d'ébullition de l'éther. L'imine est libérée par la méthode à l'acide oxalique. Elle se présente sous la forme d'une huile jaune clair : $É_6$ 127-128°, n_D^{21} 1,5257 (pyridyl-3 butylcétimine, $É_9$ 140°; phénylbutylcétimine, $É_{10}$ 144-145°).

L'isomérie de position du groupement fonctionnel en 3 ou 4 apporte peu de modifications sur les propriétés physiques : les points d'ébullition et les indices de réfraction des pyridyl-3 cétimines, de leurs isomères en 4 et de leurs analogues phényliques sont semblables.

Par contre, l'étude de la cinétique des réactions de condensation de la pyridyl-4 phénylcétimine avec l'aniline, et la condensation de la pyridyl-4 éthylcétimine en cétisocétimine correspondante ([3]) montre que l'influence modératrice de l'azote pyridique sur la fonction imine est plus marquée dans le cas des pyridyl-4 cétimines que dans celui des pyridyl-3 cétimines.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) G. Mignonac et P. Bourbon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1624.

(2) Ch. Moureu et G. Mignonac, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1080.

(3) G. Mignonac et H. du Couedic de Kereran, *Bull. Soc. Chim.* (4), 35, 1924, p. 671.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.*)

MINÉRALOGIE. — *Influence de l'acidité sur les mouvements de l'aluminium dans un mélange d'argiles.* Note de MM. **Jean Girod** et **Jean Lacroix**, présentée par M. Jean Wyart.

L'action d'un acide en solution diluée sur un mélange de kaolinite et de montmorillonite provoque le transfert d'une partie de l'aluminium du premier silicate sur le second où il se fixe à l'état déplaçable.

Le traitement d'un sol par une solution diluée d'acide fort (solution N/20 de ClH, par exemple) aboutit au déplacement des divers cations échangeables (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+) et au remplacement d'une partie des cations déplacés par les ions Al^{3+}, si bien que le sol qui résulte de ce traitement n'est généralement pas un sol (H), mais un sol (H, Al) (1), (3).

L'aluminium déplaçable ainsi fixé provient, surtout, de l'action de l'acide soit sur l'alumine libre, soit sur l'alumine liée à la silice ou à la matière organique par des liaisons assez faibles pour permettre son attaque, mais tout de même suffisantes pour éviter son insolubilisation par des phénomènes de vieillissement. Cependant pour certains sols, les aluminosilicates constituant les supports essentiels des cations échangeables pourront fournir, eux-mêmes, une fraction de l'aluminium déplaçable, aux dépens de l'alumine de leur propre réseau.

Les réactions en jeu étant des réactions d'équilibre, la provenance de l'aluminium déplaçable dépendra des solubilités et des réactivités relatives des corps en présence. Par exemple l'évolution par vieillissement de gels actifs d'alumine vers des formes de plus en plus insolubles réduira beaucoup l'importance de l'alumine libre comme source d'ions Al^{3+} pouvant se fixer à l'état déplaçable, et permettra l'intervention plus grande dans le phénomène de tel silicate d'aluminium hydraté dont la structure et l'état de division favorisent la dissolution de l'alumine.

Nous allons préciser les considérations précédentes au moyen d'un essai synthétique portant sur un mélange d'argile kaolinique et d'argile du type montmorillonite, et dont voici les étapes successives.

1° Dans une première expérience portant sur un kaolin pulvérisé, on constate que l'alumine est assez facilement soluble dans les solutions diluées d'acide fort; ainsi le traitement d'un échantillon de 5 g par 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique N/10 aboutit, à l'équilibre, à une solution renfermant 4,5 ml N/10 de H^+ et 40,5 ml N/10 de Al^{3+}.

Après lavage à l'eau distillée de l'échantillon ainsi traité, la détermination de l'aluminium déplaçable donne 2,5, l'unité de mesure étant le millimètre de solution N/10. Cette valeur correspond d'ailleurs à l'état de saturation, car le traitement d'un échantillon de kaolin par des solutions de chlorure d'aluminium ne parvient pas à augmenter cette teneur en aluminium échangeable.

2° Considérons maintenant un échantillon de montmorillonite. Nous constatons d'abord que l'alumine ne passe pas en solution par un traitement acide : ainsi en faisant réagir 50 ml d'une solution renfermant 15 ml N/10 de HCl sur un échantillon de 4 g on obtient à l'équilibre une liqueur renfermant 4,8 ml N/10 d'ions H^+, ce qui correspond sensiblement à la même concentration en acide libre que celle réalisée dans la première expérience, alors que la concentration en ions Al^{3+} est nulle. Même en augmentant la concentration en ions H^+, on n'observe pas le passage en solution de l'aluminium de la montmorillonite.

Quant à la quantité d'aluminium déplaçable elle est de 4,7 pour l'acidité indiquée dans l'expérience citée, mais cette quantité augmente avec l'acidité des solutions et tend vers une limite égale à 7,5.

Contrairement à ce qui se produit dans le cas de la kaolinite, nous sommes loin de la saturation en aluminium et le traitement de la montmorillonite par une solution de $AlCl_3$ augmente beaucoup la teneur en aluminium déplaçable : en traitant un échantillon de 4 g par 30 ml de $AlCl_3$ N/10 en présence d'un excès de HCl, on trouve 24 d'aluminium fixé à l'état déplaçable.

3° Nous traitons enfin par une solution diluée de HCl le mélange de 4 g de montmorillonite avec 5 g de kaolin.

A l'équilibre, la concentration en acide libre correspond à une solution sensiblement N/30.

Après lavage à l'eau du mélange, on détermine l'aluminium déplaçable qu'on trouve égal à 30. Il s'agit là de la quantité totale d'aluminium déplaçable. La part qui revient à la montmorillonite est de 30 — 2,5 = 27,5.

On peut donc dire que, au minimum, 27,5 — 7,5 = 20 d'aluminium ont été fixés, à l'état déplaçable, par la montmorillonite, à partir de l'aluminium provenant de la dissolution par HCl de l'alumine du kaolin.

Des expériences analogues aux expériences précédentes peuvent être réalisées avec des solutions acides de concentrations plus faibles correspondant mieux aux conditions réelles d'évolution des sols acides, mais il est alors nécessaire d'observer certaines précautions dans les dosages, la dissolution de l'alumine aboutissant alors à des complexes colloïdaux (²).

Le sens général des phénomènes reste d'ailleurs le même : dans un sol acide de l'aluminium emprunté à un silicate d'aluminium facilement attaquable peut être fixé par un silicate plus résistant et à capacité d'échange plus grande.

(¹) J. CLARENS et J. LACROIX, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 1167.
(²) J. CLARENS et J. LACROIX, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 668.
(³) J. LACROIX, *Ann. Éc. Nat. Sup. Agron.*, 1, 1953, p. 165.

(*E. N. S. Agronomique de Toulouse, Laboratoire de Chimie.*)

GÉOLOGIE. — *Remarques sur un gisement ophiolitique dans la vallée du Lepenac (Macédoine yougoslave).* Note (*) de M. **Michel Rollet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En Macédoine yougoslave, le substratum du massif de la Skopska Crna Gora est essentiellement constitué par des schistes cristallins analysés précédemment [1]. Sur la rive gauche du Lepenac, près du village de General Jankovic, cette série est formée par des quartzites et des calcaires métamorphiques.

Un grand accident de direction Nord-Sud dont le trajet est emprunté par le Lepenac et que, pour cette raison, nous appelons faille du Lepenac, met en contact, à l'Est, le socle avec, à l'Ouest, des calcaires d'âge crétacé, broyés et recristallisés. En discordance sur cet ensemble, repose la série lacustre néogène.

Le long de cette zone de broyage j'ai trouvé récemment un affleurement qui s'étend sur une centaine de mètres de long, affleurement constitué par des roches mélanocrates. L'examen micrographique de la roche montre qu'elle présente une constitution minéralogique homogène; on y trouve fondamentalement un plagioclase dont la basicité varie de An 25 à An 35 qui peut être, mais très rarement, albitisé, du diopside plus ou moins ouralitisé et même parfois transformé en chlorite; le leucoxène et l'ilménite sont abondants; accessoirement on a un peu d'apatite, d'anatase et de magnétite.

La structure de la roche présente de rapides et fréquentes variations entre les types doléritique et microlitique. Parfois, à l'échelle de la plaque mince, on constate que la structure microlitique paraît correspondre à une cristallisation plus tardive, car elle englobe des îlots doléritiques ou même, beaucoup plus rarement il est vrai, grenus.

L'analyse chimique de cette roche a donné les résultats suivants (M. Patureau et ses collaborateurs, Paris 1960) :

SiO_2	50,95	Na_2O	3,70
Al_2O_3	16,80	K_2O	0,25
Fe_2O_3	4,25	TiO_2	2,50
FeO	4,90	P_2O_5	0,20
MgO	5,40	H_2O 100°C	0,60
CaO	8,60	H_2O combiné	2,00
		CO_2 et S	Traces

Les paramètres C. I. P. W. sont : 11′, ′5, 3 (4), 5, 2; dans la classification de A. Lacroix cette roche appartient à la famille des diorites.

En bordure de cet affleurement, on observe une brèche dont les éléments sont constitués par des fragments de roches du socle métamorphique ou

de calcaires d'âge crétacé supérieur [contenant notamment *Orbitolina bulgarica* (Desh.), *Rosalinella linnei* (d'Orb.), *Spiroloculina* sp., *Nubecularia* sp.] (2). Le ciment est presque toujours constitué par de la dolérite. A proximité immédiate de ce gisement affleurent aussi des serpentines dont l'origine n'a pas encore pu être précisée.

Il semble donc que dans cette région, sans doute après le Crétacé et sans qu'il puisse être possible de préciser davantage, s'est produite une zone de fracturation profonde, qui est à l'origine de l'accident du Lepenac et a entraîné la mylonitisation des roches du socle et du Crétacé. Par cette zone de fragilité du socle s'est insinué un magma de nature andésitique, responsable de la formation des ophiolites; on peut également penser que les serpentines proviennent d'autres roches éruptives, contemporaines ou non, et ayant subi une évolution ultérieure particulière.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) M. Rollet, *Remarques préliminaires sur quelques formations du Sud de la Skopska Crna Gora (Macédoine yougoslave)*, *Bull. Soc. Géol. Fr.* (sous presse).

(2) Ces déterminations sont dues à M. Marie.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Besançon.*)

MORPHOLOGIE. — *Sur le rejeu plioquaternaire de la montagne Sainte-Victoire en Basse-Provence.* Note (*) de M. **Adrien Billerey**, transmise par M. Jacques Bourcart.

La montagne Sainte-Victoire, vers l'Ouest, domine brutalement la surface miocène qui nivelle les puissantes masses de brèches vitrolliennes inférieures et supérieures, de l'Infernet aux Harmelins, et qu'entaillent sur plus de 100 m parfois des gorges ou ravins plioquaternaires. Vers le Sud, son contact avec la haute vallée suspendue du Bayon et le plateau du Cengle se caractérise par la présence d'une série de glacis étagés; ceux-ci sont plus ou moins démantelés ou découpés en lanières par de larges et profondes vallées anaclinales, souvent obliques, dégagées dans les marnes et argiles thanétiennes et sparnaciennes-yprésiennes par des ruisseaux aujourd'hui temporaires, mais dont le dynamisme résulte de la violence des averses de vent d'Est et de l'altitude relative de cette contrée. Parmi ces glacis, ceux qui, entre Saint-Antonin et Coquille, recoupent les assises du Sparnacien-Yprésien au Bégudien, plongeant de plus en plus vers le Nord et jusqu'à la verticale au pied de la chaîne, sont remarquables par l'étrangeté de leurs profils, et de leurs pavages, la multiplicité de leurs niveaux.

Le plus oriental, jalonné par le chemin de la Carrière, se raccorde mal aux deux talus rocheux de la facade montagneuse. Ceux-ci, tranchant Crétacé inférieur et brèches bégudiennes renversés à 67 Gr, s'articulent en cet endroit : l'occidental s'incline de 35 Gr jusqu'à 610 m; l'oriental dont la pente est très faible se déploie vers 750 m. Par-delà un cône jonché de blocs de calcaires et de brèches bégudiennes, un glacis remarquablement continu s'étire vers le Sud-Ouest jusqu'au Bayon, brisé en sections par des ruptures de pentes accusées. La première, à 550 m, horizontale sur 150m, s'incline ensuite de 5 Gr; d'énormes blocs éboulés de calcaires et de brèches bégudiennes recouvrent des brèches quaternaires et des grèzes périglaciaires subhorizontales reposant sur des brèches thanétiennes verticales et tronquées. Brèches quaternaires et grèzes périglaciaires, au sein desquelles s'observent plusieurs niveaux de typiques encroûtements, cuirassent ce haut glacis sur 4 à 5 m d'épaisseur. L'énormité du calibre des blocs éboulés, intercalés ou non dans les brèches (4 m × 3,50 × 2) sur un glacis d'abord subhorizontal et à 200 m de la falaise bégudienne, laisse perplexe. Un talus raide de 14 Gr sur 120 m avec pavage hétérogène et hétérométrique conduit à un deuxième glacis (515 m) descendant de 5 Gr où apparaît un encroûtement. A 480 m, par un talus de 7 Gr, concave, on atteint un troisième glacis, long, large et plat à 470 m, incliné vers le Sud-Ouest de 4 Gr et recouvert d'un pavage hétérométrique. Au-delà de la route, si vers le Sud-Ouest se déploie un bas glacis alluvial, vers le Sud-Est un glacis d'érosion en roches calcaires, à 467 m, domine un replat, à 454 m, qui tombe à 441 m sur la basse plaine du Bayon entaillée de 3 m.

A l'Ouest, séparé du précédent par une vallée oblique, large et profonde, où s'emboîtent deux niveaux, un deuxième glacis très disséqué se réduit à deux hautes buttes. Il naît à 534 m au niveau des brèches thanétiennes par un talus d'érosion parsemé de blocs calcaires et bréchiques; un haut glacis à 520 m lui succède, cuirassé sur 3 à 5 m de brèches quaternaires et de grèzes périglaciaires; horizontal, il présente à 250 m de la façade un bloc de calcaire (8 m × 7 × 6) et un bloc de brèches quaternaires de même calibre. Or, vers le Nord, par-delà une dépression entre brèches thanétiennes et façade, les talus rocheux de la Montagne sont suspendus trop haut à l'Est et descendent trop bas à l'Ouest pour se raccorder au glacis. Vers le Sud, la coupure oblique d'un torrent isole une deuxième butte à 473 m dont le sommet plat s'incline de 4 Gr. vers le Sud-Sud-Ouest. Ici, un glacis alluvial de 3 m d'épaisseur avec litage net et alternance d'éléments fins, grossiers, hétérométriques, avec encroûtement à la base, repose sur une masse de brèches.

Plus à l'Ouest, dans une région déprimée, un faux glacis descend de la façade montagneuse par une pente de 23 Gr. En réalité c'est un cône de blocs énormes de calcaires et de brèches qui submergèrent barres daniennes et crêtes thanétiennes (480 m). Il se termine au Sud, à 470 m, par un talus de 13 m où forment ressauts des bancs de brèches quaternaires et de grèzes périglaciaires; parmi celles-ci s'intercalent encroûtements et minces croûtes (au sens de J. H. Durand). Or ce cône est situé là où le talus de la façade est le plus bas, où l'ensellement des brèches thanétiennes est le plus accusé, où un décrochement coupe les barres daniennes.

Un troisième glacis, jalonné par le Tracé Noir, à une altitude franchement plus basse, prend naissance en contrebas des brèches thanétiennes après un cône d'éboulis jonché de blocs et de pierrailles (19 Gr). D'abord étroit, de pente très faible (4 Gr), couvert d'une pellicule de pierrailles, surmonté d'un chicot (7 m × 5 × 3) de brèches, sa pente s'accroît au bout de 60 m (5,5 Gr); alors il se dilate jusqu'à 200 m, présentant un pavage hétérométrique de moins de 25 cm. Mais à l'aval, à 456 m, il se termine par un talus de 10 m où apparaissent à la base des éléments très fins.

A l'Ouest encore, un quatrième glacis, semblable au précédent par ses origines et ses aspects, offre cependant un profil différent : un cône de 15 Gr, un glacis amont à 473 m s'abaissant de 8 Gr, un talus de 14 Gr, un second glacis à 455 m tombant à 449 m sur un bas glacis alluvial à 440 m qu'entaillent de très récents ravins creusés de plus de 3 m.

Enfin, tout à l'Ouest, le plus élevé de tous, à 566 m, dominant la vallée de Saint-Antonin, un nouveau glacis, remarquablement plat, ne se raccorde pas au talus rocheux de la façade qui est suspendu au-dessus d'une dépression aux maigres et récents éboulis. Il s'accroche, à 585 m, à la crête de calcaires, poudingues et brèches thanétiens, verticaux et tronqués; au centre de cette crête des stries de frottement horizontales s'orientent vers

le Sud, à l'Est se rencontrent des plaques de brèches récentes horizontales. De là vers le Sud, se déploie sur 200 m de large et 660 m de long un glacis très plat : 579 m à son début, 566 m en son centre, 571 m au pied des Ruines, 580 m à son extrémité. Là s'accumulent sur des dizaines de mètres d'épaisseur des masses calcaires broyées provenant d'écroulements et d'éboulements gigantesques; des monceaux de brèches renferment jusqu'à l'extrémité du glacis d'énormes blocs (10 m × 7 × 4 au Sud-Ouest; 4 m × 2 × 1,2 au Sud-Est); par place s'observent des grèzes périglaciaires. La base de cette couverture est à 533 m au Nord-Ouest, à 523 m à l'Ouest, à 527 m au Sud-Ouest. Sur son flanc oriental cette couverture présente des coulées de brèches que soulignent des lits de matériaux plus fins et jaunâtres. Or à l'extrémité méridionale ces couches montent vers le Sud de 25 Gr, puis de 20 Gr, enfin de 2 Gr et de 2,5 Gr au centre; par contre au Nord elles se redressent vers la crête thanétienne. La présence de blocs aussi énormes à 1200 m de la façade, leur accumulation considérable, l'apparition de grèzes périglaciaires, la subhorizontalité de la surface du glacis, l'invraisemblance d'un glissement sur une surface d'érosion tronquant une alternance de brèches, de calcaires et d'argiles fortement redressés, l'inflexion synclinale de cette couverture, la présence d'un talus suspendu sur la façade montagneuse, dénoncent un rejeu quaternaire de la chaîne. La subhorizontalité des parties amont des hauts glacis orientaux, où gisent d'énormes blocs fort loin de la falaise montre que ce rejeu a été général bien qu'inégal.

Une série d'autres observations corrobore et précise ces faits. Dans la zone de contact entre la surface miocène et la chaîne, aux Costes Chaudes, des scarplets brisent un long versant. Des plans de failles, si frais que le miroir en est visible, avec cannelures, stries, mylonites, se disposent en coulisses sur le talus rocheux et le long de la façade méridionale; étant donnée leur localisation ils ne peuvent être ni exhumés, ni révélés. D'autres se voient le long des crêtes thanétiennes décrochées, au contact des calcaires et des brèches. On observe également, à quelques kilomètres de là, dans le Bassin d'Aix, la présence du Tortonien gauchi, dénivelé et même redressé à la verticale. Une étude précise faite par ailleurs démontre que le rejeu fut très inégal le long de la chaîne et qu'il s'est opéré par blocs à une époque suffisamment ancienne pour que les glacis les plus récents ne soient pas dérangés. La chaîne se serait exhaussée inégalement par le jeu ou le rejeu de failles coulissées; la dépression prémontagneuse se serait affaissée; les crêtes thanétiennes se seraient relevées en horst, inégalement aussi. Les glacis les plus anciens auraient basculé vers le Nord et se seraient gondolés tandis que tout l'ensemble se serait exhaussé depuis la fin du Miocène. Même si des brèches sont plus ancienne, qu'on ne le pense un rejeu plioquaternaire de la Sainte-Victoire paraît devoir être admis.

(*) Séance du 8 juin 1960.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Nouveau principe de mesure de l'absorption ionosphérique.* Note de M. **Étienne Vassy**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On mesure le champ de l'émetteur d'un satellite artificiel à l'aide d'une antenne réceptrice aussi omnidirectionnelle que possible. On a établi les formules qui permettent d'obtenir le coefficient d'absorption moyen de la région de l'ionosphère située au-dessous du satellite. Avantages de la méthode proposée.

Pour déterminer l'absorption des ondes radioélectriques par l'ionosphère, nous proposons d'utiliser l'onde porteuse des signaux émis par les satellites artificiels. Pour cela il faut enregistrer au cours d'un passage l'amplitude du champ de l'émetteur, à l'aide d'un montage classique, mais avec une antenne réceptrice aussi omnidirectionnelle que possible (antenne verticale $\lambda/4$ par exemple).

Si E_0 est la valeur du champ de l'émetteur du satellite situé à la distance d du récepteur terrestre et ayant traversé une épaisseur y d'ionosphère dont le coefficient d'absorption moyen est k, la valeur du champ E mesurée au récepteur sera donnée par

$$E = \frac{E_0}{d} e^{-ky}.$$

On calcule d à partir de la position du satellite donnée par les divers centres spécialisés dans la détermination des orbites et y en tenant compte aussi de la hauteur de la base de l'ionosphère donnée par les ionogrammes.

Pour cela nous avons envisagé plusieurs cas, en partant d'approximations assez grossières pour aboutir au cas le plus proche de la réalité. Ainsi nous avons supposé d'abord que la trajectoire du satellite est dans un plan vertical passant par le récepteur. En supposant la Terre plane, le problème est simple, un peu plus compliqué avec la Terre sphérique. Mais nous avons traité aussi le cas où l'orbite est une ellipse quelconque. Utilisant les coordonnées géographiques (latitude et longitude) du récepteur et du satellite, on arrive à des formules trop longues pour être reproduites dans ce Recueil, mais d'un emploi néanmoins assez commode.

Si, théoriquement, pour éliminer E_0 il suffit d'une mesure pour deux positions du satellite au cours de la même rotation, il est nécessaire d'effectuer un enregistrement pour éliminer l'effet de la rotation des antennes du satellite. De plus, lorsque le satellite est suffisamment bas sur l'horizon, la réfraction intervient; l'emploi de la méthode n'est commode que pour un intervalle relativement grand de distances zénithales.

L'ellipticité de l'orbite permet d'atteindre la variation de l'absorption avec l'altitude, de même que l'abaissement progressif de l'altitude moyenne du satellite.

Les quelques essais effectués à notre station du Val Joyeux sur la fréquence de 20 Mc/s avec 1958 δ_2, aujourd'hui disparu et avec 1960 ε_1 sont très encourageants.

Cette méthode présente sur celles en usage jusqu'ici des avantages notables. En effet, avec la méthode classique à partir des échos successifs des ionogrammes, il n'est pas toujours facile de discriminer le coefficient d'absorption de l'ionosphère de son propre facteur de réflexion, ni non plus de celui du sol. Avec la méthode qui consiste à placer un émetteur à bord d'une fusée, on a une mesure à un seul instant, tandis qu'avec les satellites, on peut étudier la variation saisonnière et même avec la plupart, la variation diurne de l'absorption ionosphérique. Enfin, avec les satellites, on a l'avantage, sur l'utilisation des sources naturelles des radioastronomes et du riomètre comme procédé de mesure de l'absorption, d'avoir affaire à des fréquences pour lesquelles la connaissance de l'absorption présente un plus grand intérêt pratique.

AÉRONOMIE. — *Spectre de la luminescence nocturne dans la région de la raie* H_α. Note [*] de MM. MAURICE DUFAY et JEAN DUFAY [1], présentée par M. André Danjon.

Analyse détaillée de la bande de vibration rotation (6,1) de OH photographiée avec un spectrographe à réseau (48 Å/mm). Entre les raies de rotation P_1 (3) (6553,4 Å) et P_2 (4) (6569,0 Å), la raie H_α de l'hydrogène (6562,8 Å) apparaît sur plusieurs clichés avec une intensité variable.

1. En dehors du doublet du sodium et des deux raies rouges ^3P-^1D de l'oxygène, toutes les radiations présentes en permanence dans le spectre du ciel nocturne, entre 5 800 et 5 900 Å, appartiennent aux bandes de vibration-rotation de la molécule OH, découvertes par A. B. Meinel dans le proche infrarouge [2]. Le fait a été établi par nos observations, faites en 1949 en collaboration avec J. Cabannes [3] et, indépendamment, par l'étude d'anciens spectrogrammes de H. W. Babcock, effectuée par Meinel [4]. Il a été confirmé par toutes les observations ultérieures, réalisées avec de plus grandes dispersions [5].

L'analyse la plus précise des bandes (7,1), (8,2), (9,3) et (5,0) a été publiée récemment par D. E. Blackwell, M. F. Ingham et H. N. Rundle [6], qui utilisent un spectrographe à réseau donnant, dans le premier ordre, une dispersion de 78 Å/mm. Avec une fente dont l'image a pour largeur, sur le film, 62 μ (correspondant à 4,8 Å), le dédoublement de spin (niveau $^2\Pi$) apparaît nettement dans les branches P.

λ mesurés.	λ calculés.		λ mesurés.	λ calculés.	
6 463,6	6 463,5	$R_1(3)$	6 543,7	6 544,1	$P_2(3)$
6 465,7	6 466,0	$R_1(2)$	6 553,4	6 553,6	$P_1(3)$
6 470,8	6 471,0	$R_1(1)$			
	6 497,6	$Q_2(1)$	6 569,0	6 568,8	$P_2(4)$
6 498,4	6 498,8	$Q_1(1)$	6 577,0	6 577,4	$P_1(4)$
6 505,1	6 505,1	$Q_1(2)$			
6 513,9	6 514,1	$Q_1(3)$	6 596,3	6 596,9	$P_2(5)$
			6 604,4	6 604,1	$P_1(5)$
6 522,4	6 522,5	$P_2(2)$			
6 533,2	6 533,2	$P_1(2)$	6 627,5	6 627,8	$P_2(6)$
			6 634,2	6 634,3	$P_1(6)$

2. Nous avons repris cette étude avec une résolution accrue. Le nouveau spectrographe à réseau que l'un de nous (M. D.) a fait construire dans ce but comprend une lentille collimatrice et un objectif constitué par un miroir sphérique de 10 cm de longueur focale, ouvert à F/1, dont les aberrations sont corrigées par un système de deux lentilles sphériques. Sous l'incidence normale le réseau concentre la lumière dans le premier ordre autour de 16 000 Å. Nous l'utilisons dans le deuxième ordre pour le rouge et le proche infrarouge (48 Å/mm), dans le troisième ordre pour

le vert et le bleu (32 Å/mm), dans le quatrième ordre pour le violet (24 Å/mm).

Sept spectrogrammes, couvrant la région 5 800-6 900 Å, ont été obtenus à l'Observatoire de Haute-Provence, de septembre 1959 à avril 1960,

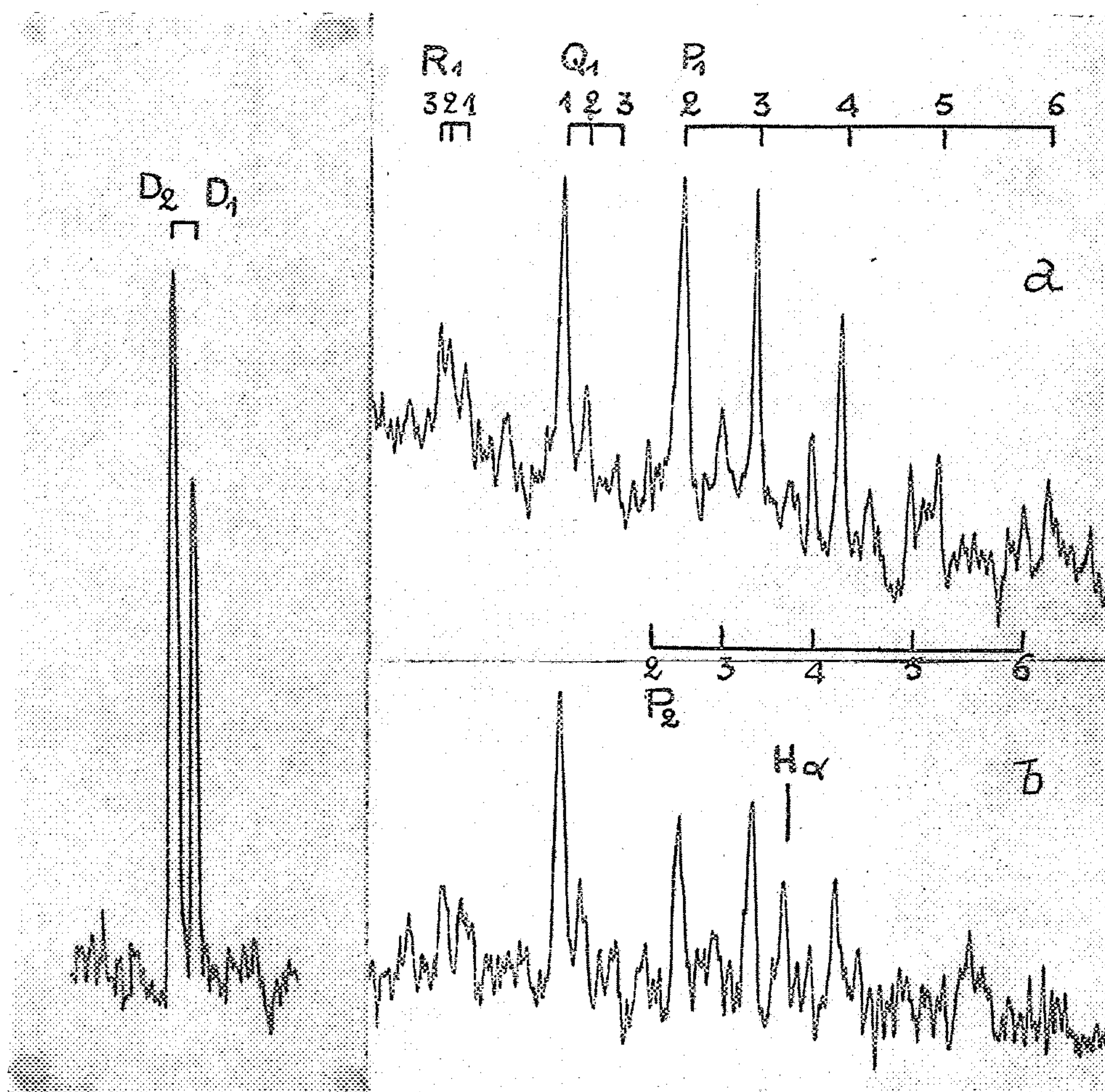


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Les raies D du sodium dans la luminescence nocturne (décembre 1959, pose 32 h).

Fig. 2. — Région 6450-6650 Å; bande (6,1) de OH.
a, décembre 1959 (32 h), présence de H_α douteuse;
b, avril 1960 (35 h), H_α bien visible.

avec des poses de 15 à 40 h, en visant vers l'Ouest, à 15° de l'horizon. La largeur de la fente projetée sur le film est 30 μ (correspondant à 1,4 Å). Dans ces conditions les raies D_1 et D_2 de la luminescence nocturne sont complètement séparées (*fig.* 1).

L'analyse des bandes (7,1), (8,2), (9,3) et (5,0) sera publiée ailleurs. Nous donnons seulement ici celle de la bande (6,1), qui n'a pas été observée

par Blackwell, Ingham et Rundle. Les branches R et Q montrent nettement trois composantes et le dédoublement de la branche P est naturellement très apparent (*fig.* 2). Le tableau ci-après montre qu'à la précision des mesures (de l'ordre de 0,2 à 0,3 Å), les longueurs d'onde observées coïncident bien avec les valeurs calculées récemment par K. H. Richardson et H. Gush [7].

Par contre, dans le cas de la bande (9,3), à partir des raies P (6) où l'écart atteint déjà 2 Å, nos longueurs d'onde, comme celles de Blackwell et ses collaborateurs, sont un peu plus grandes que les valeurs calculées.

3. Sur un seul de nos clichés à faible dispersion de 1949 (386 Å/mm) la raie H_α apparaissait avec une assez grande intensité [3]. V. S. Prokudina l'observe régulièrement depuis 1958 à Zvenigorod, près de Moscou, en l'absence de toute perturbation magnétique [8]. Il s'agit d'une raie fine, dont l'aspect diffère totalement de celui de la raie très élargie visible au début des aurores.

La raie fine est bien marquée sur trois de nos clichés récents : ceux de septembre 1959 (15 h), février-mars 1960 (37 h) et avril 1960 (35 h) [9]. Son intensité y est supérieure à celle de la raie P_2 (4), dont elle est largement séparée (*fig.* 2 *b*). La présence de la raie est au moins douteuse sur les quatre autres spectrogrammes, notamment celui de décembre 1959 (32 h), qui est le plus dense de tous (*fig.* 2 *a*). L'intensité de H_α est donc très variable.

On sait que la raie L_α (1215 Å) est décelée à haute altitude dans la luminescence nocturne, à bord des fusées [10]. Les discussions de I. S. Shklovsky [8] et de J. C. Brandt et J. W. Chamberlain [11] conduisent à penser qu'elle est émise par les atomes d'hydrogène de l'espace interplanétaire, absorbant puis réemettant la raie L_α solaire. S'il en est ainsi la raie H_α peut être émise par les mêmes atomes d'hydrogène, après absorption de la raie L_β. Les variations de la raie H_α, observées au sol, pourraient alors être liées à celles des raies de Lyman solaires.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) Avec la collaboration technique de M. Claude Joly.

(2) *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 60, 1948, p. 373; *Astrophys. J.*, 111, 1950, p. 207; 112, 1950, p. 555.

(3) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1233.

(4) *Astrophys. J.*, 111, 1950, p. 433.

(5) GARTLEIN, *Trans. Amer. Geophys. Union*, n° 1, 1950, p. 7; SMALL et PETRIE, *University of Saskatchevan, Scientific Report*, n° AF 19, 1952; CHAMBERLAIN et OLIVER, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1118.

(6) *Astrophys. J.*, 131, 1960, p. 15.

(7) *Frequencies of OH bands*, University of Saskatchevan, 1960.

(8) I. S. SHKLOVSKY, *Planetary and Space Science*, 1, 1959, p. 63.

(9) Une faible aurore rouge a été observée au cours de cette pose, le 24 avril.

(10) J. E. KUPERIAN, E. T. BYRAM, T. A. CHUBBLE et H. FRIEDMAN, *Ann. Géophys.*, 14, 1958, p. 329.

(11) *Astrophys. J.*, 130, 1959, p. 670.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Solanacées. Développement de l'embryon chez le* Saracha Jaltomata *Schlecht.* Note (*) M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogenèse du *Saracha Jaltomata* est irrégulière; toutes ses formes se rattachent au mégarchétype V dans la première période de la classification embryogénique, mais elles se répartissent dans quatre groupes différents. Les espèces des *Physalis*, genre proche des *Saracha*, présentent de semblables variations.

Les *Saracha* font partie, avec les *Physalis* et les *Solanum*, entre autres genres, de la tribu des Solanées et de la sous-tribu des Solaninées [1]. C'est des *Physalis* qu'ils se rapprochent le plus, tant par l'accrescence de leur calice, que par l'anatomie de leur tégument séminal [2].

Létude embryogénique du *Saracha Jaltomata* Schlecht. vient de nous donner une preuve nouvelle de cette affinité.

Un nombre assez élevé des formes embryonnaires observées se rattache au type embryonomique de l'*Hyoscyamus niger* L., caractérisé par la production d'une tétrade en C_2, la disposition, en deux étages, des quadrants et la formation, par cloisonnement vertical des quadrants, de deux étages d'octants. Ce qui est propre aux *Saracha*, c'est que, déjà dans le proembryon bicellulaire, les divisions en *ca* et *cb*, ne sont apparemment, jamais simultanées (*fig.* 2 et 3). Il en va de même pour la production des octants à partir des quadrants (*fig.* 5, 7, 8, 9 et 12). Sauf exception, c'est en *cd* que les divisions sont le plus hâtives. Parmi les formes plus âgées, les proembryons figurés en 17, 21, 24 (et peut-être en 23) peuvent également être rapportées au type de l'*Hyoscyamus*. Dans tous les cas, les quatre cellules intérieures circumaxiales situées au niveau des octants inférieurs, après séparation du dermatogène, prennent une paroi transversale (*fig.* 21), ou bien des cloisons qui peuvent être obliques (*fig.* 23), conduisant à la différenciation des initiales du plérone et du périblème radiculaires. La cellule supérieure du suspenseur *sensu lato* donne le primordium de la coiffe. Cette cellule peut être, comme chez l'*Hyoscyamus*, la cellule *d*, fille supérieure de *m* (*fig.* 21), ou, directement, l'élément *m* (*fig.* 7, 9, 12).

A côté des formes se rapportant au type de l'*Hyoscyamus*, il en est d'autres qui se rattachent à des types embryonomiques, caractérisés, à la troisième génération, par une répartition différente des quadrants en étages. Les quadrants sont ou ont été très vraisemblablement juxtaposés en *cc* et superposés en *cd* pour les proembryons figurés en 10, 13, 14, 15, 19 et 26; superposés en *cc* et juxtaposés en *cd* pour les proembryons des figures 16, 18, 25; disposés en file pour les proembryons des figures 6 et peut-être, 16.

Dans l'interprétation des formes âgées que nous admettons par analogie avec ce qui se passe chez les *Physalis* et les *Nicandra*, il faut tenir compte

d'une cause d'erreur; les quadrants, juxtaposés en *cc*, peuvent se diviser tout d'abord par des cloisons transversales, ce qui peut faire croire, quand les nouveaux étages ont encore peu de cellules, qu'ils proviennent de quadrants primitivement superposés. Nous avons ainsi deux interprétations possibles pour l'origine de la partie cotylée en 16, 18 et 20 par exemple.

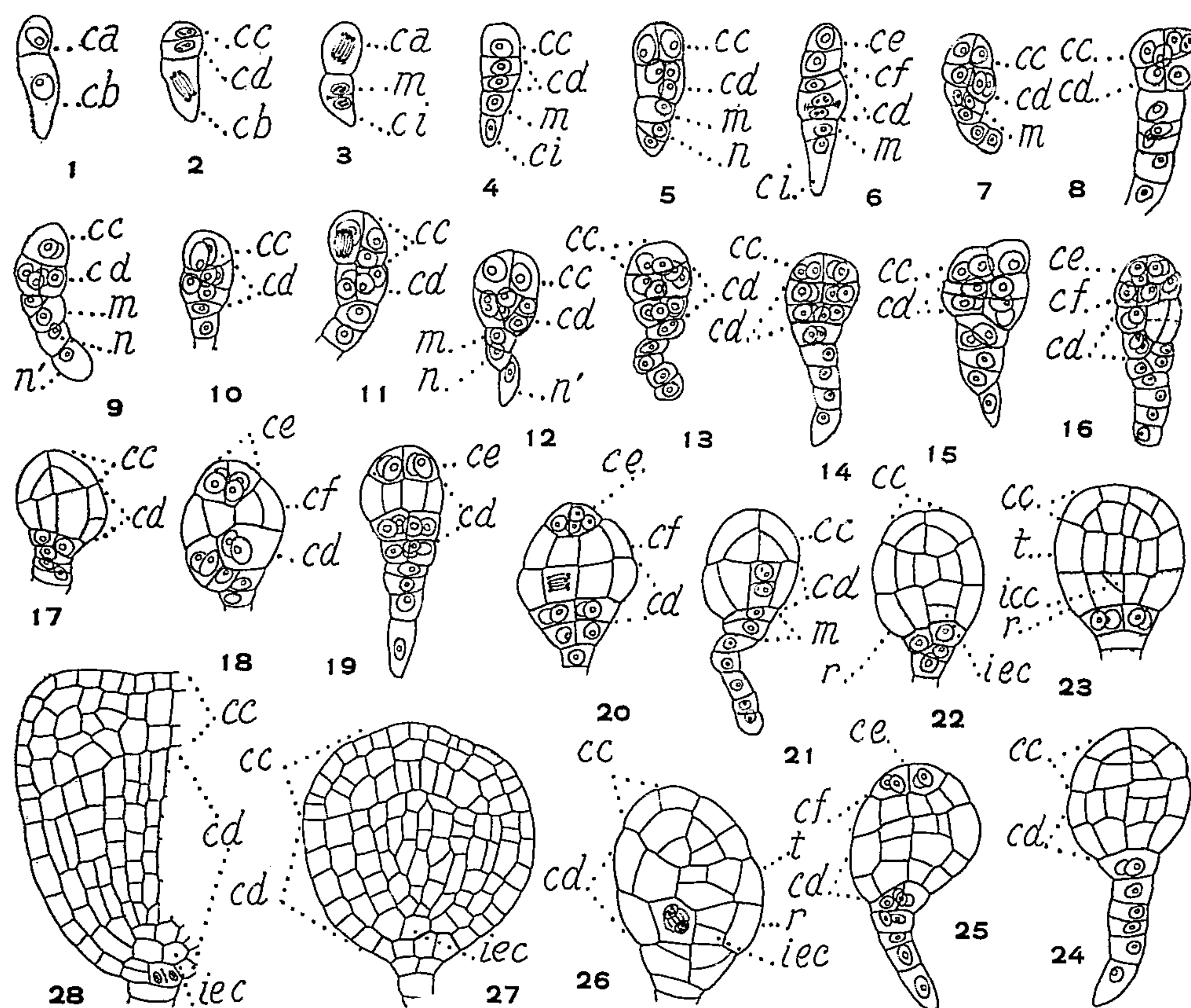


Fig. 1 à 28. — *Saracha Jaltomata* Schlecht. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule-fille supérieure et *cd*, cellule-fille inférieure de la cellule apicale ou étage leur correspondant; *ce*, cellule-fille de *cc*, donnant l'épicotyle; *cf*, cellule-fille de *cc*, donnant la partie cotylée *sensu stricto*; *t*, cellule ou assise de cellules provenant de *cd* et génératrice de la tige hypocotylée; *r*, cellule ou assise cellulaire provenant de *cd* et génératrice de la racine; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *icc*, initiale du cylindre central, et, *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire (G × 410, 320 en 27 et 28).

Les diverses formes proembryonnaires des *Saracha* ont cependant en commun beaucoup de caractères embryonomiques : la tétrade appartient toujours à la série C_2; des deux éléments issus de *ca*, l'un, *cc*, est à l'origine de la partie cotylée *sensu lato*, l'autre, *cd*, assure l'édification de la partie hypocotylée, aux dépens de laquelle se différencient les initiales de l'écorce et du plérome radiculaire; les éléments issus de *cb* produisent uniquement la coiffe et le suspenseur, cette particularité permettant de rattacher

toutes les formes embryonnaires au même mégarchétype V, dans la première période de la classification embryogénique de R. Souèges ([3]). Toutefois ces formes trouvent place, selon la disposition des quadrants à la troisième génération, dans le 3e, le 4e, le 7e ou le 8e groupe du système.

Jusqu'ici, des types irréguliers ont été uniquement rencontrés chez des Solanacées à embryons courbes, telles que les *Nicandra* ([4]), les *Physalis* ([5]), le *Solanum sisymbrifolium* ou les *Datura* ([6]). Ils se retrouvent, dans ce groupe, chez des espèces à formes régulières qui se rattachent toutes au type de l'*Hyoscyamus* (l'*Atropa* et de beaucoup de *Solanum* par exemple) ([6]). Par contre, chez les Solanacées à embryon droit, seuls des types embryonomiques réguliers ont été jusqu'ici découverts ([7]) et ([8]). Ces contradictions sont en faveur de recherches nouvelles qui permettront d'établir avec suffisamment de précision les limites des variations dans le développement de l'embryon chez les Solanacées.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) ENGLER et PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, 3 Abt *b*, 1895, p. 4.

(2) R. SOUÈGES, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 9e série, 6, 1907, p. 1.

(3) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., partie spéciale : 1re *période du système*, Paris, 1948.

(4) P. CRÉTÉ, *Phytomorphology*, 9, 1959, p. 163.

(5) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 552.

(6) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 163, 236, 352 et 555.

(7) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1125.

(8) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 83, 1936, p. 570.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Graines et embryons dormants d'*Evonymus europæus : *différentes modalités dans l'éveil de leur dormance par l'acide gibbérellique.* Note (*) de M[lles] **Camille Bulard** et **Jeannine Monin**, transmise par M. Henri Gaussen.

Nous avons précédemment décrit (1) les modalités de croissance que présentent sous l'influence de 1 mg/l d'acide gibbérellique (AG) des embryons dormants d'*Evonymus europæus.*

Nous comparerons ici le comportement de ces embryons isolés avec celui d'embryons encore entourés de l'albumen (graines simplement dégagées des téguments) (2), les uns et les autres étant cultivés en présence de différentes concentrations d'AG (3).

L'origine des graines employées, la composition du milieu de base, et les conditions expérimentales sont celles déjà décrites (1). Les concentrations d'AG utilisées sont de 1, 10 et 100 mg/l. Pour les embryons isolés, les trois modalités de culture (*a*, *b*, *c* des figures 1 et 2) dont nous avons vu l'intérêt dans la précédente Note, sont à nouveau réalisées. Pour les « graines », les changements de position par rapport au milieu nutritif n'ont pas amené de variations dans la croissance. Les données numériques, relatives à chaque embryon et relevées après un mois de culture, se trouvent réunies dans les figures 1 et 2 où pour chaque graphique sont portés en ordonnées la longueur finale de l'hypocotyle (*fig.* 1) ou celle de la racine (*fig.* 2), et en abscisse le nombre d'individus classés par ordre de dimensions décroissantes de gauche à droite. La longueur primitive est de 2 mm pour l'hypocotyle et de 1 mm pour la racine.

Sur milieu témoin (T), les « graines » ne manifestent aucune germination et les *embryons isolés* ne montrent qu'exceptionnellement un faible allongement de l'hypocotyle ou de la racine.

L'addition d'AG permet toujours quelque croissance supplémentaire (au moins pour l'hypocotyle), *mais ses effets sont plus ou moins intenses et l'on peut voir s'établir une amélioration progressive dans l'éveil de la dormance lorsqu'on observe successivement, pour chaque concentration d'AG, les résultats obtenus avec les séries de cultures suivantes :* « graines », embryons isolés en position *a*, *b*, et enfin *c*.

Avec les « *graines* », même la dose de 100 mg/l n'assure qu'une croissance très faible de l'hypocotyle (*fig.* 1), croissance d'ailleurs limitée à un petit nombre d'individus. Avec les *embryons isolés de la série a*, des résultats similaires sont déjà obtenus avec des concentrations 10 et même 100 fois plus faibles. Enfin, cette croissance de l'hypocotyle est très inférieure à celle obtenue dans la *série b*, et à plus forte raison dans la *série c* déjà avec 1 mg/l d'AG.

La même progression est valable pour les racines (*fig.* 2), mais l'efficacité d'AG ne commence à se manifester que pour des embryons de la *série b* et l'on voit s'établir là un parallélisme intéressant entre les doses de plus en plus élevées d'AG d'une part, le nombre de racines en croissance et leur longueur finale d'autre part. Avec la *série c*, les effets d'AG sont nettement plus prononcés et la concentration de 1 mg/l est beaucoup plus efficace que ne l'était dans la série *b* celle de 100 mg/l.

Si, comme ces résultats le suggèrent, nous admettons que, dans ces

éveils de dormance, le rôle d'AG est celui d'un « inhibiteur d'inhibiteurs », selon l'expression formulée par Brian ([4]) dans d'autres circonstances, il est logique de concevoir que la croissance obtenue sous l'influence d'une

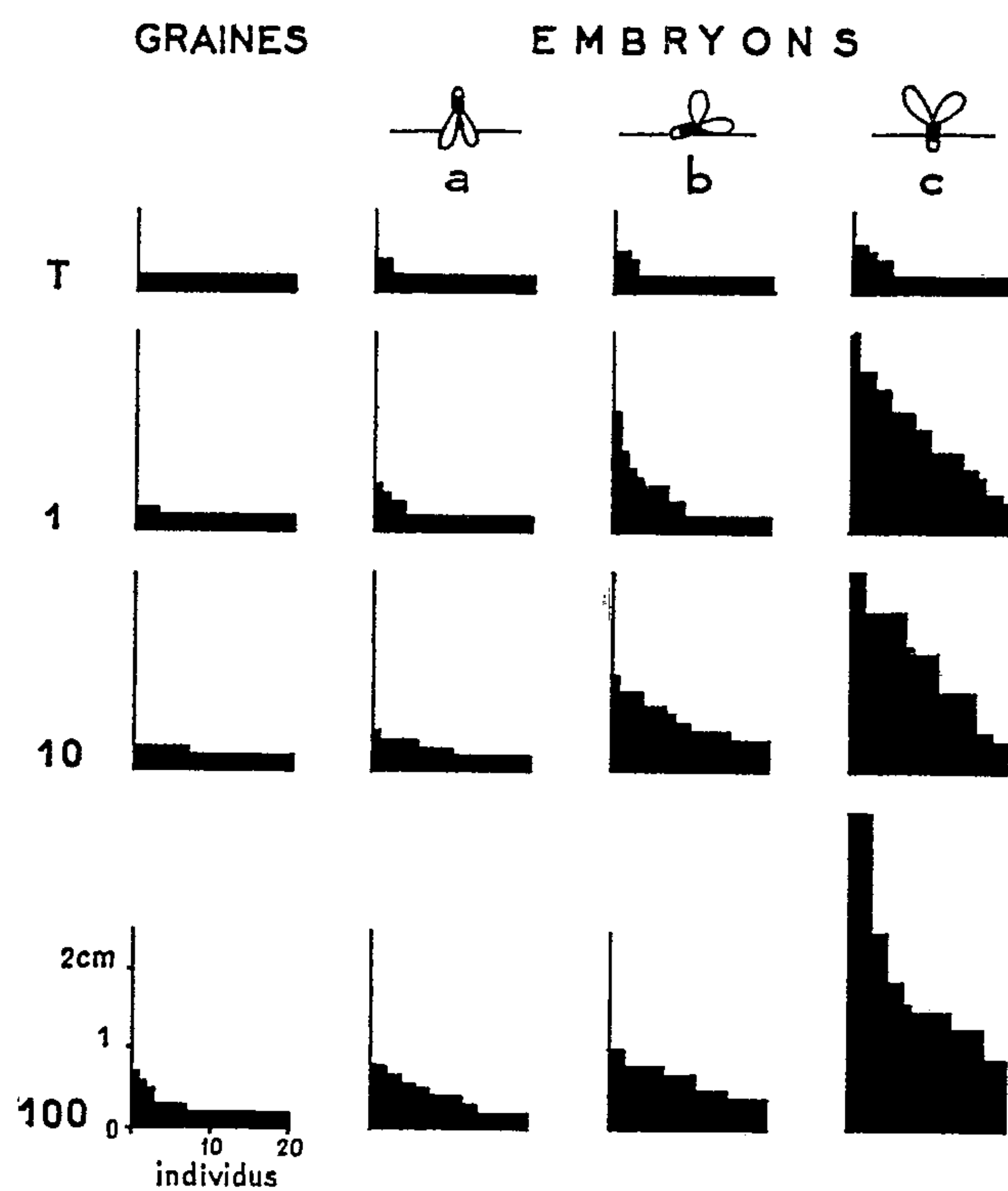


Fig. 1.

GRAINES
EMBRYONS
a b c
T
1
10
2cm
1
100 0
10 20
individus

Fig. 2.

concentration déterminée d'AG soit plus ou moins importante selon les quantités de substances inhibitrices auxquelles AG doit s'opposer.

Puisque l'efficacité d'AG diminue lorsqu'on passe des séries d'embryons *c* à *b* puis *a*, il semble bien qu'à l'imbibition cotylédonaire soit lié un accroissement des quantités d'inhibiteurs libérés, accroissement qui deviendrait plus important avec l'augmentation de cette surface d'imbibition (un cotylédon, deux cotylédons).

Par ailleurs, la chute de croissance amenée par la présence de l'albumen autour de l'embryon conduit à admettre que lorsqu'il s'agit de « graines », les quantités d'inhibiteurs auxquelles AG doit s'opposer sont plus élevées encore que dans le cas des embryons isolés, même cultivés selon la modalité *a*.

L'albumen peut certes être la source de cette libération supplémentaire d'inhibiteurs, mais il peut aussi ne jouer là qu'un rôle indirect assurant à l'embryon l'imbibition uniforme de toute sa surface, condition éminemment favorable à l'élévation du taux d'inhibiteurs.

Il semble bien, en effet, que l'interprétation émise précédemment à propos des cotylédons puisse être généralisée à l'ensemble de l'embryon, et que l'importance de la surface d'imbibition décide, en partie ou en totalité, de l'intensité de la dormance. Les *embryons intacts* nous l'ont déjà montré : c'est en effet lorsque la pointe radiculaire est seule immergée que la dormance est la plus facile à éliminer, et celle-ci devient de plus en plus accentuée avec l'imbibition de surfaces cotylédonaires de plus en plus importantes. Nous l'avons vérifié par ailleurs pour des *embryons amputés des cotylédons*, et nous avons pu constater que là encore, pour une concentration déterminée d'AG, la croissance obtenue était de plus en plus faible au fur et à mesure qu'augmentait la surface de contact avec le milieu de culture.

Nous nous proposons, par des recherches biochimiques qui peuvent être maintenant efficacement entreprises, de préciser les conditions d'apparition des substances inhibitrices impliquées dans cette dormance des graines d'*Evonymus europæus*.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) C. Bulard et J. Monin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2922.

(2) C'est ce que nous appellerons « graines ».

(3) Les Établissements Lilly et Co, Indianapolis, nous ont offert l'acide gibbérellique.

(4) P. W. Brian, *Symposia of the Soc. for Exp. Biol.*, 11, Cambridge, 1957.

CYTOLOGIE. — *La régulation chromosomique chez* Trhypochthonius tectorum (*Berlese*) *espèce parthénogénétique d'Oribate* (*Acarien*) *: un nouvel exemple de mixocinèse.* Note (*) de M. **Georges Taberly**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans une Note précédente (1), j'ai décrit les modalités cytologiques de la parthénogenèse chez l'Oribate *Platynothrus peltifer* (Koch).

En ce qui concerne *Trhypochthonius tectorum* (Berlese) j'ai démontré (2), grâce à des élevages, l'existence chez cette espèce d'une reproduction parthénogénétique de type thélytoque. L'étude cytologique de cette parthénogenèse a présenté les mêmes difficultés que celles que j'ai signalées à propos de *Platynothrus peltifer*, en particulier la nécessité d'examiner un très grand nombre d'individus pour obtenir la série des figures nécessaires à la compréhension du mécanisme. Ici encore, c'est chez l'adulte que se déroulent, non seulement les divisions de maturation, mais également les divisions de segmentation aboutissant à la formation d'une prélarve qui se trouve être renfermée dans l'œuf pondu, ainsi que je l'ai déjà signalé dans un travail antérieur (3). Aucune indication précise ne permet de déceler le moment où s'effectue la maturation de l'oocyte.

Les processus cytologiques sont par ailleurs identiques dans l'une et l'autre espèce. Après une première division de maturation très fugace, effectuée à la périphérie de l'oocyte et ne comportant, à la métaphase, que le nombre haploïde ($n = 9$) de bivalents, il y a retour, au centre de l'oocyte, d'un lot haploïde de chromosomes. Ces derniers se disposent rapidement en une couronne très régulière dont les éléments ont, en vue polaire, une forme de diplocoques. Cette figure correspond à la métaphase de la deuxième division de maturation. A l'anaphase, on observe deux couronnes de neuf chromosomes. La phase suivante montre le rétablissement du nombre diploïde : 18 chromosomes punctiformes s'ordonnent, au centre de l'ovule, en deux cercles approximativement concentriques. J'ai interprété cette figure, qui constitue la métaphase de la première division de segmentation, comme le résultat du rapprochement des deux lots anaphasiques précédents; la duplication chromosomique se trouve donc, en somme, réalisée par la fusion du deuxième globule polaire avec le pronucleus.

L'originalité de ce mode de régulation réside essentiellement dans le fait que la deuxième division de maturation s'effectue, non à la périphérie, mais au cœur même de l'oocyte, mimant ainsi une première division de segmentation. J'ai créé (1), pour cette division si particulière, le terme de *mixocinèse* car, à ma connaissance, aucune figure semblable ne paraît avoir été décrite dans les cas de parthénogenèse cytologiquement étudiés. Cette particularité que j'ai rencontrée dans les deux espèces d'Oribates

examinés est peut-être commune aux autres espèces parthénogénétiques du groupe, et caractéristique de ce dernier; c'est ainsi que les quelques figures que j'ai obtenues, relatives à *Nothrus palustris* Koch, m'autorisent à penser qu'il en est probablement de même chez cette troisième espèce.

Par ailleurs, le mécanisme même de la régulation chromosomique, par fusion des deux plaques anaphasiques issues de l'une des divisions de maturation, est un phénomène qui a été rarement mentionné.

Le rétablissement du nombre diploïde par fusion des plaques anaphasiques de la première cinèse maturative est connu, avec des modalités diverses, en particulier chez l'Hyménoptère *Nemeritis canescens*, et chez quelques espèces de Lépidoptères Psychides.

Par contre, le même processus intervenant à la deuxième division de maturation, paraît n'avoir été signalé jusqu'ici que chez un Isopode terrestre : *Nagara modesta* étudié par Hill (4). Le déroulement de la méiose n'est pas pour autant identique à celui qui s'observe chez *Platynothrus peltifer* et *Trhypochthonius tectorum*. D'après Hill, en effet, la première mitose de maturation est, dans ce cas, équationnelle et la seconde réductionnelle.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la cytologie de la parthénogenèse des Oribates présente, à plusieurs titres, des caractères singuliers.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) G. TABERLY, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1655.

(2) G. TABERLY, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1226.

(3) G. TABERLY, *Bull. Soc. Zool.*, 77, nos 5-6, 1952, p. 330-341.

(4) R. HILL, *Chromosoma*, 3, 1948, p. 232-256.

(Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Toulouse.)

CYTOCHIMIE. — *Les polysaccharides chez les Flagellés symbiotiques des Termites.* Note (*) de Mme **Andrée Lavette**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Ayant entrepris l'étude cytochimique des Flagellés symbiotiques des Termites, nous avons recherché les polysaccharides et leur localisation. Nous avons appliqué les méthodes de mise en évidence des polysaccharides macromoléculaires par le mélange de Lugol, le carmin de Best et les réactions à l'acide periodique Schiff Hotchkiss-Mac Manus selon Lillie. Toutes ces méthodes ont été appliquées à des frottis.

A. *Flagellés de* Calotermes flavicollis. — Chez *Joenia annectens* nous avons obtenu les résultats que voici :

1° Le Lugol en préparations extemporannées donne une coloration brun-acajou de l'axostyle qui est le seul à présenter une réaction positive.

Lorsque des frottis soumis à l'action de l'amylase — incubation à 37° en récipient fermé et humidifié — sont traités par le Lugol, la coloration brun-rouge des axostyles n'apparaît plus. La digestion enzymatique n'est pas d'emblée totale et certains individus présentent encore une coloration brun-acajou des axostyles alors que d'autres n'en montrent plus. Toutefois, pour des temps longs de digestion la réaction positive disparaît pour tous les axostyles. La localisation de la coloration dans l'axostyle indique que la digestion se fait à partir de la périphérie.

2° La coloration par le carmin de Best donne une réaction fortement positive au niveau de l'axostyle mais rien pour les autres organites.

Après digestion, il est impossible de reproduire la réaction positive au niveau de l'axostyle.

3° La réaction à l'acide periodique-Schiff d'Hotchkiss-Mac Manus selon le procédé de Lillie et Greco donne des résultats différents. On obtient encore une réaction positive au niveau de l'axostyle. Mais on a une réaction positive au niveau du parabasal, à l'exclusion des sphérules chromophobes de sécrétion qui sont négatives chez tous les individus observés. La substance chromophile et la substance chromophobe sont positives.

Après digestion, la réaction positive de l'axostyle a disparu mais celle du parabasal persiste. Cette réaction positive du parabasal n'était-elle pas due à l'action de l'acide periodique naissant de la technique de Mac Manus d'après Lillie ? N'y a t-il pas libération d'un polysaccharide après rupture d'une liaison d'un composé organique glucidique du parabasal ? Pour nous en assurer nous avons eu recours à un artifice.

Après avoir traité les frottis fixés et réhydratés par le mélange de periodate de sodium et d'acide nitrique, nous avons fait agir le carmin de Best. La coloration de l'axostyle est celle obtenue dans la méthode

classique de Best. Mais le parabasal ne prend aucune coloration. Ce n'est donc pas l'acide periodique naissant qui démasque un glucide.

4° Seul l'APS donne une coloration positive du parabasal en plus de celle de l'axostyle. Cette coloration apparaissant encore après l'action de l'amylase, nous avons résolu de pratiquer l'acétylation réversible.

La technique adoptée est le mode opératoire décrit par Gabe et Martoja-Pierson (1956) mais adaptée à des frottis qui tous sont traités pendant un même temps à l'étuve à 37° : A. dans de l'eau distillée; B. dans de la pyridine pure; C. dans le mélange de Mac Manus et Cason; D. dans le mélange du traitement C puis soumis à une saponification par KOH décinormale.

Ces frottis sont comparés aux frottis témoins E obtenus par l'APS classique.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Joenia annectens.	A.	B.	C.	D.	E (APS).	APS après digestion par l'amylase.
Axostyle.	—	—	—	—	+	—
Parabasal	fbl^t +	fbl^t +	—	+	+	+

Le composé organique qui au niveau de l'axostyle donne les réactions colorées que nous avons signalées possède une si grande solubilité que l'épreuve de l'acétylation réversible ne permet pas de conclusion valable dans ce cas; et nous devrons nous contenter des réactions au Lugol, au carmin de Best et de l'APS. C'est un polysaccharide très soluble, peu lié à l'organite et facilement mobilisable : le glycogène détecté par le Lugol et le carmin de Best. Pour le parabasal, au contraire, les résultats indiqués ci-dessus nous permettent d'affirmer qu'il s'agit d'un glucide autre que le glycogène, ou plutôt d'une glycoprotéine.

Ce résultat est d'autant plus important qu'une composante glycoprotéique des corps de Golgi chez les Mammifères a été mise en évidence par Isidore Gerch [1] dans les cellules intestinales du Lapin. Ceci constitue une preuve cytochimique de l'identité des corps de Golgi et des parabasaux des Protozoaires, identité démontrée par la microscopie électronique (Grassé, 1956).

B. *Flagellés de* Reticulitermes lucifugus. — Les techniques utilisées sont les mêmes que ci-dessus, et les résultats concordants.

Trichonympha agilis donne une réaction fortement positive pour les grains ciliaires et le parabasal, à l'exclusion des sphérules chromophobes de sécrétion.

Dinenympha gracilis et *Pyrsonympha vertens* montrent de petites masses sphériques, très positives, disséminées dans la totalité de l'animalcule. Le cytoplasme présente une coloration diffuse et intense. Les noyaux sont négatifs; le long axostyle de *Pyrsonympha* est négatif; les flagelles de *Dinenympha* sont négatifs.

Chez *Spirotrichonympha flagellata*, nous notons une coloration diffuse du cytoplasme avec quelques amas sphériques de réaction positive plus intense. Les flagelles et le noyau sont négatifs.

Ces réactions positives ne se produisent pas après le traitement par l'amylase.

L'épreuve de l'acétylation réversible chez ces symbiontes de *Reticulitermes lucifugus*, indique que les réactions positives des colorations utilisées sont dues à un glucide bien insolubilisé par la fixation. Ce glucide n'est soluble ni dans l'eau distillée ni dans la pyridine pure, quoique la coloration par l'APS après un séjour en étuve dans la pyridine pure soit moins massive qu'après un séjour dans l'eau distillée. Après le traitement au mélange de Mac Manus et Cason, l'APS ne donne plus aucune coloration, mais celle-ci reparaît lorsqu'une saponification par KOH décinormale a suivi le traitement par ce même mélange.

Trichonympha agilis.	A.	B.	C.	D.	E (APS).	APS après digestion par l'amylase.
Parabasal	+	+	—	+	+	—
Blépharoplastes	+	+	—	+	+	—
Dynenympha gracilis. *Pyrsonympha vertens.* *Spirotrichonympha flagellata.*						
Sphérules cytoplasmiques...	+	+	—	+	+	—
Cytoplasme	+	+	—	+	+	—

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) GERCH, *Archives of Pathology*, 47, 1949, p. 99-109.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105 boulevard Raspail, Paris, 6e*).

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les échanges trophallactiques entre Termites sexués et larves de jeunes fondations de colonies et de sociétés plus âgées* (Calotermes flavicollis *Fabr.*). Note (*) de Mme **Jacqueline Alibert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Cette étude a été faite sur de jeunes colonies fondées en 1958 et 1959. Les ailés recueillis à Banyuls-sur-Mer peu avant l'essaimage ont été introduits dans des tubes d'élevage et maintenus au laboratoire dans des conditions de température et d'humidité convenables ([1]). Les fondations âgées de 6 mois comptaient déjà de trois à huit larves des stades 1, 2 et 3. Nous avons dénombré quinze à trente individus dans les fondations de 18 mois : de nombreuses larves âgées, quelques larves des stades 2 et 3, un ou deux petits soldats mais aucune nymphe.

Le phosphore 32 utilisé comme « traceur » sous forme d'une solution neutre isotonique de phosphate de sodium d'une activité spécifique de 2 mC/ml, nous permet de suivre sans les séparer avec certitude, les échanges de liquides salivaire et proctodéal. Nous n'avons en effet pas cherché à dissocier dans ce travail, la trophallaxie bucco-anale de la trophallaxie buccale; seule la rapidité ou la lenteur de la transmission du phosphore nous permet de supposer de quelle nature sont les liquides échangés. La technique expérimentale utilisée est celle décrite précédemment ([2]). Quelques-unes des expériences effectuées se trouvent résumées dans les deux tableaux qui suivent.

1. *Le couple fondateur transmet-il des « aliments élaborés » à sa progéniture ?* — Les fondations âgées de 6 à 18 mois nous permettent d'observer dans tous les cas étudiés, une contamination importante des larves par les sexués. Les sexués des jeunes colonies « nourrissent » leurs larves d'une manière très fréquente et régulière. Celles-ci présentent une radioactivité forte dès les premières heures de l'expérience, ce qui nous incite à penser qu'il s'agit d'une absorption de liquide proctodéal pris par les larves à l'anus du couple royal. Ainsi, comme l'a déjà montré P.-P. Grassé, les Flagellés symbiotiques du couple fondateur se transmettent aux jeunes larves par l'intermédiaire de l'aliment proctodéal ([3]).

Dans quelle mesure la rapidité et l'importance des échanges « alimentaires » varient-elles avec l'âge des sexués, et le nombre d'individus peuplant la colonie. Les colonies plus âgées groupant 200 à 300 individus, nous montrent un ralentissement des échanges trophallactiques. 48 h de « contact » sont nécessaires pour que nous puissions mettre en évidence une contamination légère de quelques individus seulement. Est-ce dû à une trop grande dilution du phosphore qui se trouve disséminé dans une population nombreuse, nous plaçant ainsi au-dessous des limites de sensibilité du compteur de Geiger. Nous pensons qu'il s'agit à la fois d'un

ralentissement des échanges et d'une trop large répartition de l'isotope. En effet, des couples de sexués âgés sont mis en présence de groupes restreints de larves; quelques-unes d'entre elles sont très faiblement radioactives après 7 h d'expérience, et 30 h ne suffisent pas à contaminer la totalité du groupe.

TABLEAU I.

Échanges trophallactiques entre sexués radioactifs et larves.

N°	Nombre d'individus.	Nombre d'individus contaminés.			
		3-5 h.	7-8 h.	30-45 h.	91 h.
F_{59-7}	5	1/5	2/5	1/5	–
F_{59-8}	2	2/2	2/2	2/2	–
F_{59-9}	2	2/2	–	2/2	–
F_{59-10}	3	2/3	–	3/3	–
F_{58-5}	12	5/12	5/12	7/12	6/12
F_{58-13}	5	4/5	–	5/5	5/5
F_{58-16}	21	16/21	–	19/21	19/21
F_{58-17}	17	–	10/17	17/17	17/17
Colonies âgées :					
C_{40}	130	0	0	5/130	8/130
C_{50}	200	0	0	4/200	6/200
Groupes restreints :					
C_{26}	8(210)	0	4/8	4/8	4/8
C_{28}	8(248)	0	3/8	5/8	5/8

TABLEAU II.

Échanges entre larves radioactives et sexués.

N°	Nombre d'individus.	Contamination des sexués en coups par minute.									
		5 h		8 h		30 h		91 h		142 h	
		♂	♀	♂	♀	♂	♀	♂	♀	♂	♀
F_{59-21}	5	200	522	–	–	300	620	–	–	–	–
F_{59-22}	8	0	0	288	0	1 250	204	–	–	–	–
F_{59-23}	2	6	33	4	20	650	280	–	–	–	–
F_{58-18}	21	70	124	–	–	100	170	–	–	185	221
F_{58-19}	15	1 700	12	–	–	1 700	50	–	–	1 770	258
F_{58-3}	4	20	5	–	–	26	12	81	13	29	13
Fondations de 4 ans :											
F_{219}	30	0	0	0	0	0	0	–	–	–	–
F_{228}	50	0	0	0	0	30	41	–	–	–	–
F_{70}	70	0	0	0	0	2	4	–	–	–	–
Colonies âgées :											
C_{20}	120	6	0	0	0	12	0	31	16	32	12
C_{24}	2(200)	0	0	7	10	0	0	0	0	29	34

Ces nombres s'entendent toutes corrections faites.

2. *Les larves « nourrissent »-elles le couple royal ?* — Inversement des larves sont isolées pendant plusieurs heures sur un substrat radioactif puis sont replacées dans leur colonie d'origine. La contamination des sexués, aussi bien ♂ que ♀, des jeunes fondations de colonies est toujours importante et très rapide. En 5 h le phosphore n'a pas eu le temps de se concentrer dans les glandes salivaires des « donneurs ». Les sexués auraient donc absorbé l'aliment proctodéal des larves, contrairement à ce qui semble se passer au sein de colonies plus âgées.

L'expérience C.20 nous montre que le couple royal, après 91 h de contact avec les larves donneuses, a une radioactivité très faible, tandis que les 120 larves et nymphes de la colonie sont toutes contaminées en 40 h. Pour éliminer le facteur « probabilité de rencontre » entre larves radioactives et sexués, qui entre en jeu dans le cas de population abondante, nous avons isolé le couple royal avec deux grandes larves donneuses. 142 h sont nécessaires pour qu'on décèle chez les sexués une faible radioactivité.

Les relations trophallactiques entre le couple fondateur et les larves sont très étroites dans les jeunes fondations de colonies. Puis elles semblent se relâcher quand les sexués vieillissent, ou du moins laissent alors supposer une prédominance des échanges salivaires des larves vers les sexués. Mais ceci fait l'objet d'une étude qui sera exposée dans une publication prochaine.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) P.-P. GRASSÉ et CH. NOIROT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1789.

(2) J. ALIBERT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1040.

(3) P.-P. GRASSÉ, *Bull. Biol. France-Belgique*, 74, 1942, p. 1-37; P.-P. GRASSÉ et CH. NOIROT, *Bull. Biol. France-Belgique*, 79, n° 4, 1945, p. 1-20.

RADIOBIOLOGIE. — *Irradiation exclusive du sang circulant par des doses massives de rayonnement γ chez le Rat.* Note de M. **Pierre Pellerin**, M[lles] **Marie-Louise Remy** et **Thérèse Becheriot**, présentée par M. Christian Champy.

Nous avons pratiqué sur 255 rats l'irradiation exclusive du sang circulant à l'aide de doses massives du rayonnement γ d'une source de 1000 C de ^{192}Ir. Jusqu'à 300 000 r, les modifications de la formule et de la numération sanguine restent faibles. Elles ne deviennent importantes qu'à partir de 400 000 r, mais nous avons vérifié jusqu'à 700 000 r que de telles doses sont bien tolérées par l'organisme.

Technique de l'irradiation. — Le dispositif d'irradiation (*fig.* 1 et 2) est constitué par un barillet (*a*) de 40 tiges de ^{192}Ir (période, 74,5 jours; énergie γ moyenne, 0,4 MeV) d'activité totale 1000 C, délimitant un four d'irradiation de 27 mm de diamètre et 6 cm de long. Le débit de dose dans le four a été évalué par dosimétries chimique, photographique et physique à 610 r/s à la mise en service. Le dispositif de protection est constitué par un cylindre de plomb (*b*) de 15 cm de rayon sur 30 cm de long. Le serpentin de polyvinyle (*c*) canalisant le sang est entraîné dans le four par un récipient en magnésium (*d*) porté par une barre plombée (*e*) et fermé par un obturateur en plomb (*f*) dont la rainure hélicoïdale permet le passage des tubes (*g*). En complétant ce dispositif par un mur de plomb de 6 cm d'épaisseur, le débit de dose au contact extérieur n'excède en aucun point 1 mr/h.

La dérivation jugulo-carotidienne (*h*) est pratiquée suivant la technique que nous avions précédemment décrite pour l'irradiation du sang par des doses moyennes (18 500 r) de rayons X [1], sur des rats héparinés anesthésiés pendant 3 h. La dose à laquelle est exposée la totalité de la masse sanguine du rat est déterminée pour chaque expérience compte tenu du temps d'irradiation, du débit de dose dans le four, et du rapport du volume du serpentin à celui de la circulation entière. Les pulsations cardiaques assurent la circulation dans la dérivation dont le débit horaire, contrôlé par un piège à bulles (*i*), correspond à 6 à 10 fois la masse sanguine. Après l'intervention, la totalité du sang est réinjectée à l'animal.

Nous avons enfin vérifié qu'aucune modification sanguine ou intoxication de l'animal ne suivait l'injection de sérum physiologique exposé à 1,5 million de roentgens dans les serpentins (1 ml) de polyéthylène ou de chlorure de polyvinyle, ce qui élimine la possibilité d'une action d'éventuels produits de dégradation de ces matières plastiques.

Résultats. — L'opération complète de dérivation sans irradiation a d'abord été pratiquée sur 95 témoins dont 67 survivent.

L'irradiation de la dérivation a ensuite porté sur 255 rats dont 123 survivent. Sur les 132 décès, 125 sont imputables à l'anesthésie prolongée. Nous

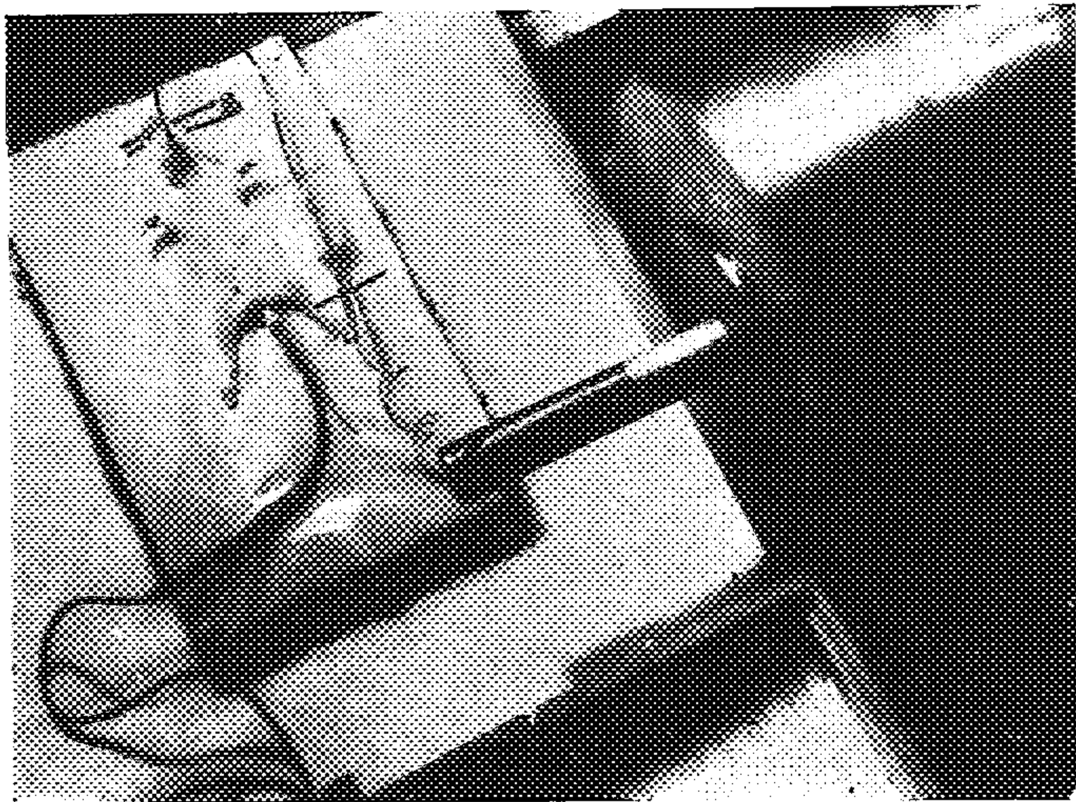


Fig. 1.

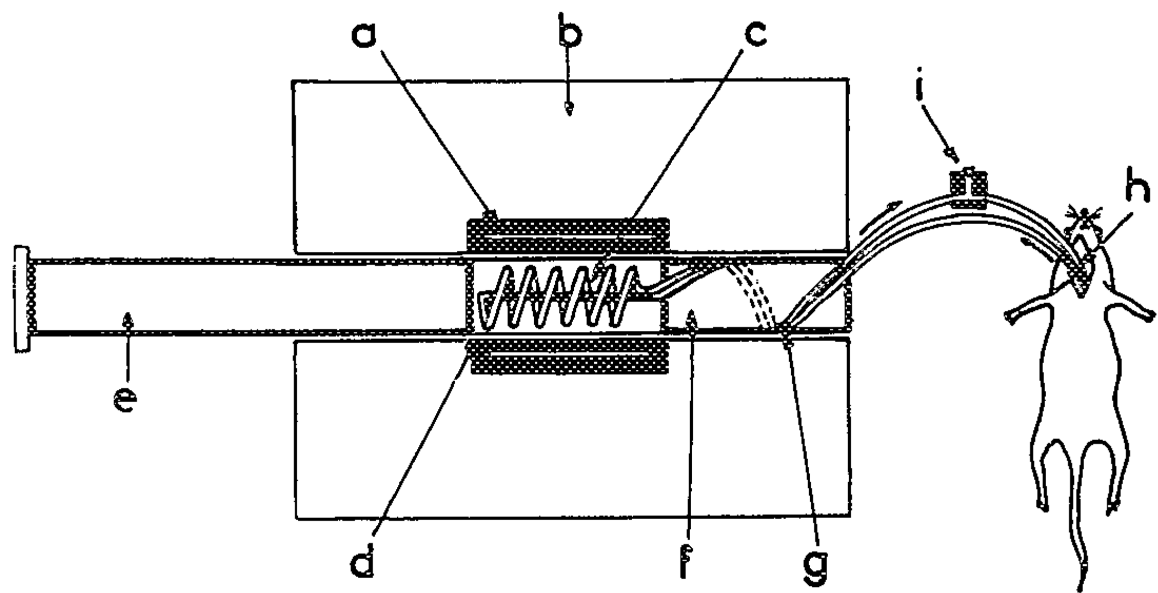


Fig. 2.

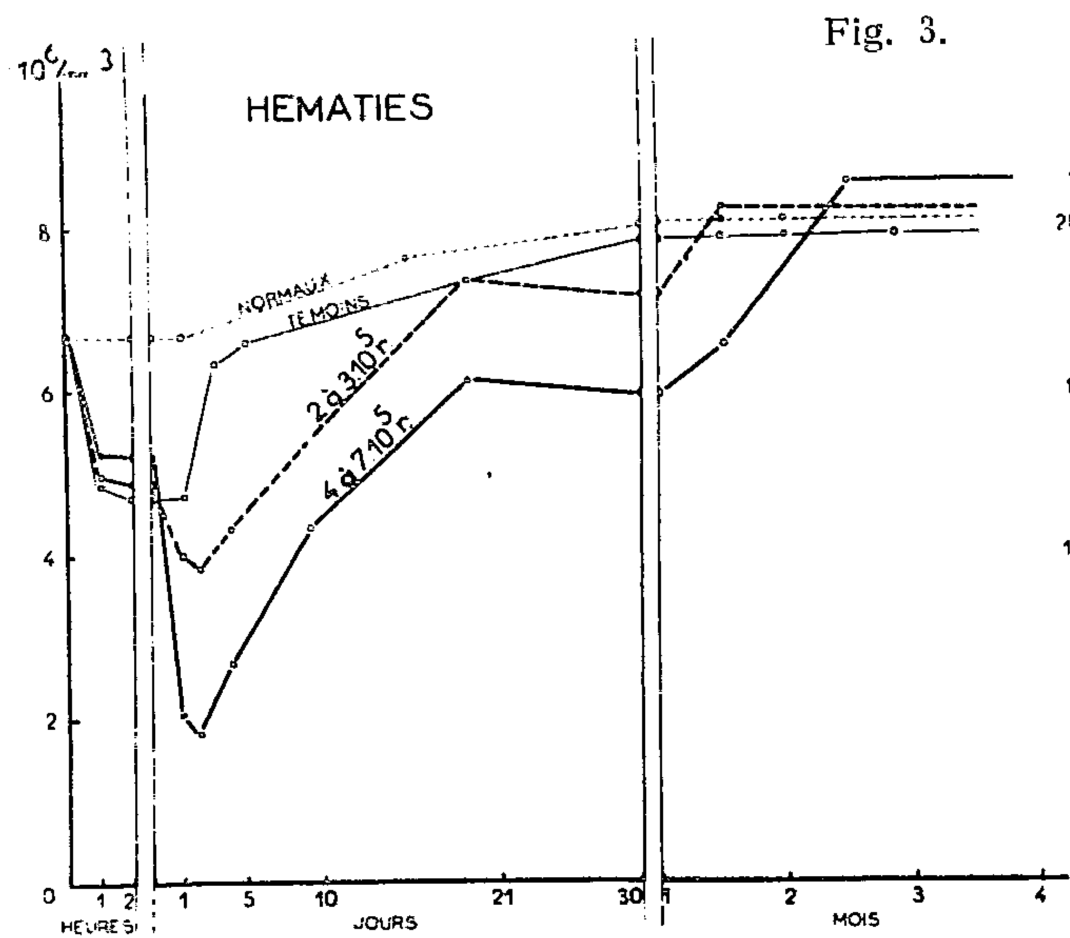


Fig. 3.

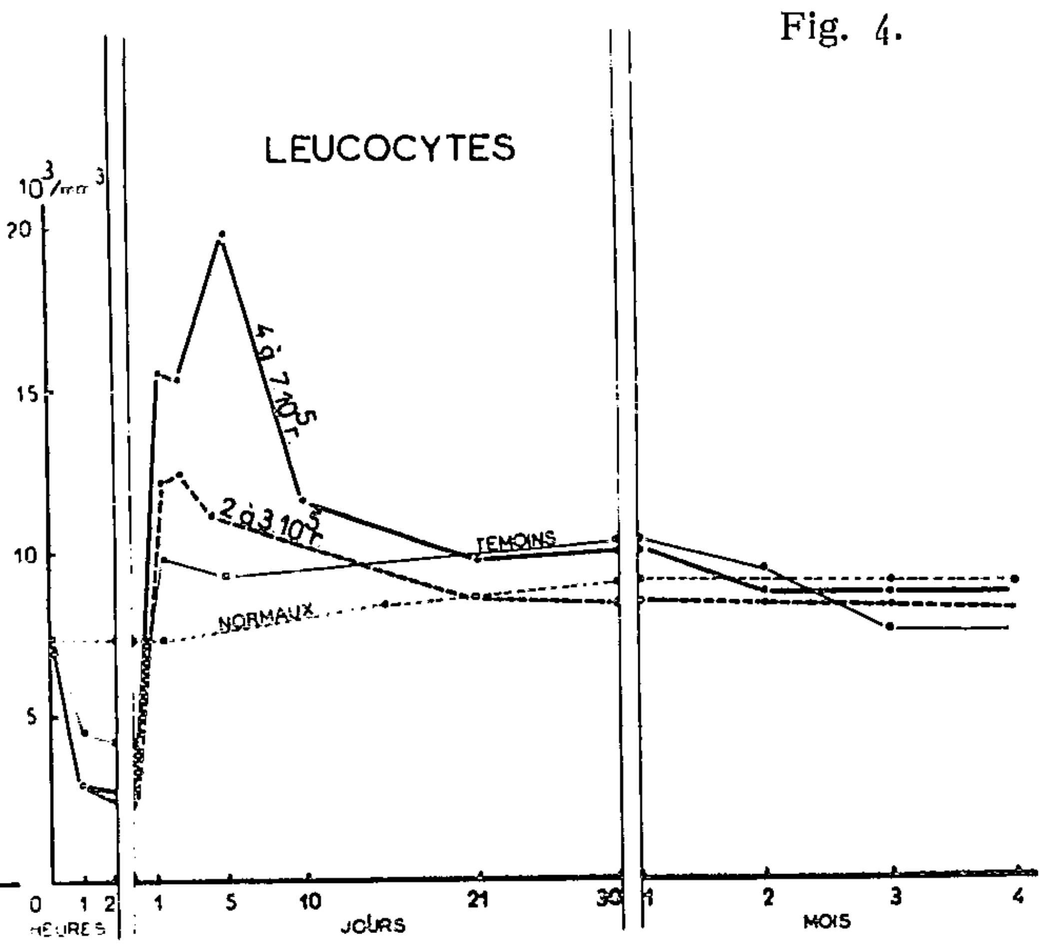


Fig. 4.

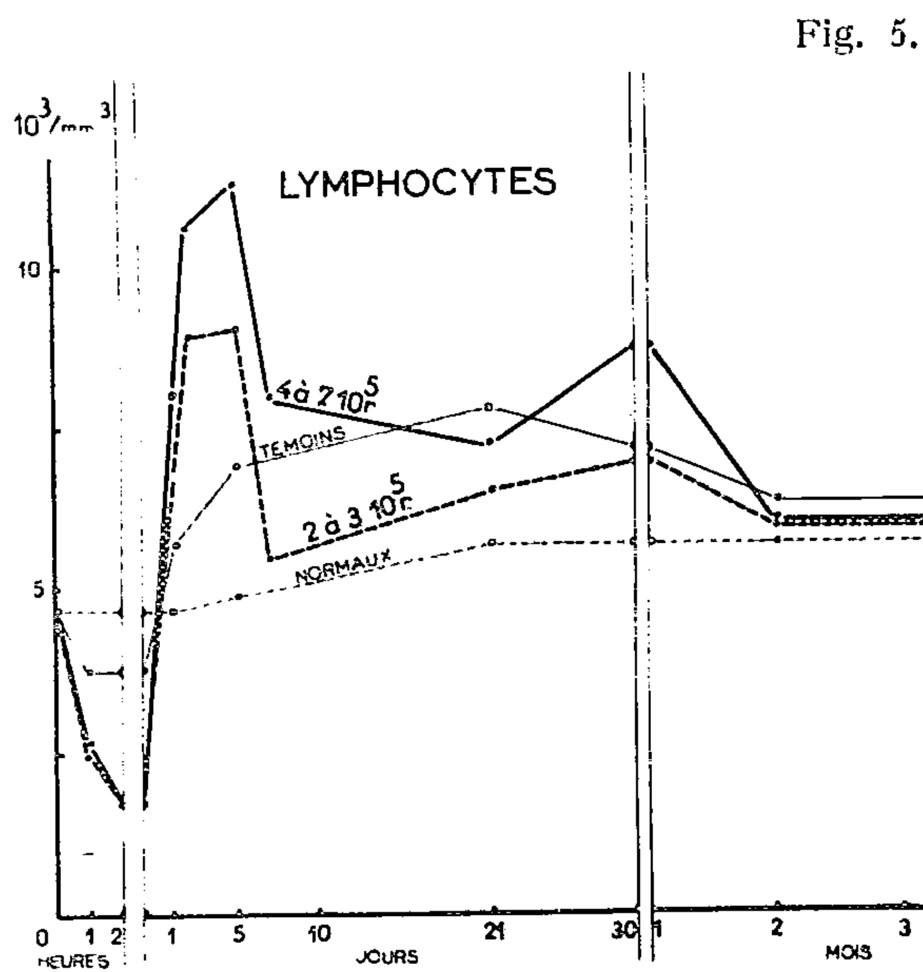


Fig. 5.

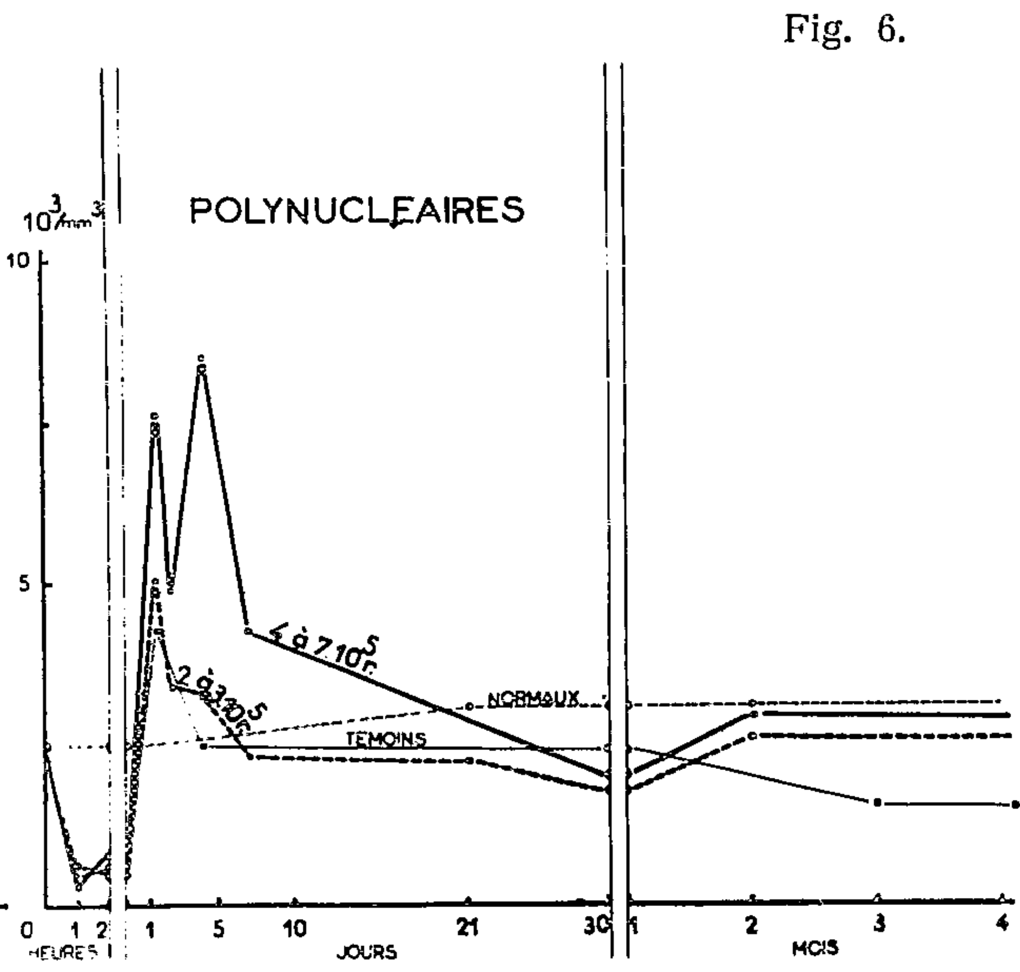


Fig. 6.

n'avons d'autre part, jamais constaté de syndrôme infectieux attribuable aux suites de l'irradiation.

La numération globulaire, le dosage de l'hémoglobine, et la formule leucocytaire ont été déterminés pour chaque rat avant l'intervention, puis après 1, 2, 24 et 48 h, 5, 10, 21, 30, 60 et 90 jours. L'électrophorèse du sérum, même après l'irradiation par les doses les plus élevées, n'a pas montré de modifications significatives.

1. *Hématies* (*fig.* 3). — Les témoins présentent une anémie légère à 4,6 millions d'hématies par microlitre (H/μl), due à la dilution, et qui se répare en quatre jours.

Des doses de 200 000 à 300 000 r entraînent une anémie moyenne à $3{,}8.10^6$ H/μl réparée en 10 jours, alors que des doses de 4 à 7.10^5 r provoquent une anémie marquée, à $1{,}8.10^6$ H/μl qui se répare en deux mois.

L'anisocytose est prononcée après 24 h, et les hématies nucléées sont nombreuses. Le taux des réticulocytes s'élève après 8 h. Les variations du taux d'hémoglobine sont absolument parallèles à celles du nombre des hématies.

2. *Leucocytes* (*fig.* 4). — Les témoins présentent une leucopénie immédiate (4 000 Le/μl), suivie d'une légère leucocytose (10 000 Le/μl) après 24 h qui disparaît en un mois.

L'irradiation entraîne une accentuation de la leucopénie initiale (2 700 Le/μl), paradoxalement identique pour les doses de 2 à 3.10^5 r et celles de 4 à 7.10^5 r, ces dernières étant suivies d'une leucocytose importante à 5 jours (20 000 Le/μl) qui s'atténue après 10 jours.

3. *Lymphocytes* (*fig.* 5). — Chez les témoins, l'intervention est suivie d'une lymphopénie légère (3 700 Ly/μl) puis d'une remontée progressive (8 000 Ly/μl à 21 jours) s'atténuant après un mois.

L'irradiation avec les doses de 4 à 7.10^5 r, cette fois encore, ne donne pas une lymphopénie précoce plus importante qu'avec les doses de 2 à 3.10^5 r, alors que la poussée de lymphocytose qui suit après 2 jours est beaucoup plus accentuée pour les doses les plus élevées.

4. *Polynucléaires* (*fig.* 6). — La granulopénie consécutive à l'irradiation (doses de 2 à 3.10^5 r et doses de 4 à 7.10^5 r) n'est pas plus prononcée que chez les témoins, alors que les doses de 4 à 7.10^5 r entraînent l'apparition de deux poussées de polynucléose à 24 h (7 500 P/μl) et 4 jours (8 500 P/μl) beaucoup plus accentuées que pour les doses de 2 à 3.10^5 r.

(1) P. Arnould, P. Pellerin et V. Kovacev, *J. Physiologie*, 50, juin 1958, p. 112-115.

(*Institut National d'Hygiène,*
Service Central de Protection contre les rayonnements ionisants,
B. P. n° 30, *Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Combinaison de la méthode vectocardiographique de Jouve et de la surface-image de Frank.* Note (*) de M. **Renaud Koechlin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'auteur montre que les idées de A. Jouve et de E. Frank sont compatibles. Les concepts empiriques de Jouve s'adaptent aux expériences de Frank sur modèle, et les concepts physiques de Frank, aux enregistrements de Jouve sur torse réel. Une propriété de l'Alidade précédemment décrite s'en trouve précisée. Celle-ci permet de construire directement la surface-image et le périmètre de l'espace électrique d'un torse humain.

Il s'agit d'abord de montrer que les diagrammes publiés par Jouve, Buisson et Bergier, pour représenter les dérivations unipolaires avec leurs axes de projection et le point O ([1]), sont compatibles avec les diagrammes de E. Frank qui représentent sa surface-image, lieu géométrique des vecteurs de dérivations de H. C. Burger ([2]).

Par définition, le point O de Jouve, centre électrique apparent de la manifestation, est localisé empiriquement à l'intersection des alignements des dérivations unipolaires opposées, électriquement symétriques, donc selon les « diamètres électriques » transversal x et sagittal z.

La surface-image de Frank traduit les relations de projection qui existent entre la source et les tensions enregistrées. Les orientations de ces vecteurs représentent les axes de projection électrique des dérivations; leurs longueurs représentent les coefficients de proportionnalité correspondants. Des dérivations électriquement symétriques doivent y être figurées par des vecteurs opposés.

Comme le montre la figure 1 *a*, Frank adopte une répartition géométriquement équiangulaire de ses électrodes par rapport au centre *c* de symétrie anatomique du thorax. Pour ces mêmes emplacements d'électrodes, Jouve obtiendrait la répartition angulaire 1 *b* qui est étalée dans le quadrant précordial. La surface-image 1 *c* donne des angles étalés dans ce même quadrant antérieur gauche.

Le diagramme 1 *d* est construit en superposant une surface-image publiée par Moore et Langner, et le périmètre anatomique auquel elle correspond ([3]). Les axes de coordonnées x et z sont reportés sur les emplacements correspondants du périmètre thoracique (approximativement H-B et N-D), et non sur les diamètres anatomiques du thorax (I-A et M-E).

Dans ces conditions, les concordances deviennent satisfaisantes, bien que les données n'aient pas été prévues pour cette interprétation ([4]). Notons que les concordances ne sont systématiques pour les bipolaires que si leurs alignements passent par le point O.

La surface-image et le périmètre thoracique sont reliés par une fonction qui est inverse et présumée quadratique. De plus, l'excentricité du cœur et les autres dissymétries déforment apparemment les distances à l'égard

du phénomène électrique. Pour en tenir compte, Jouve, Buisson et Bergier ont introduit la notion de « distance électrique ». Le « périmètre d'un espace électrique », lieu géométrique des distances électriques, pourra être comparé au périmètre anatomique.

Si l'on connaît la surface-image d'un torse-modèle, lieu des vecteurs V_n des dérivations n, on peut tracer le périmètre de l'espace électrique théorique correspondant, lieu des vecteurs distance : $d_n = k\sqrt{V_n}$.

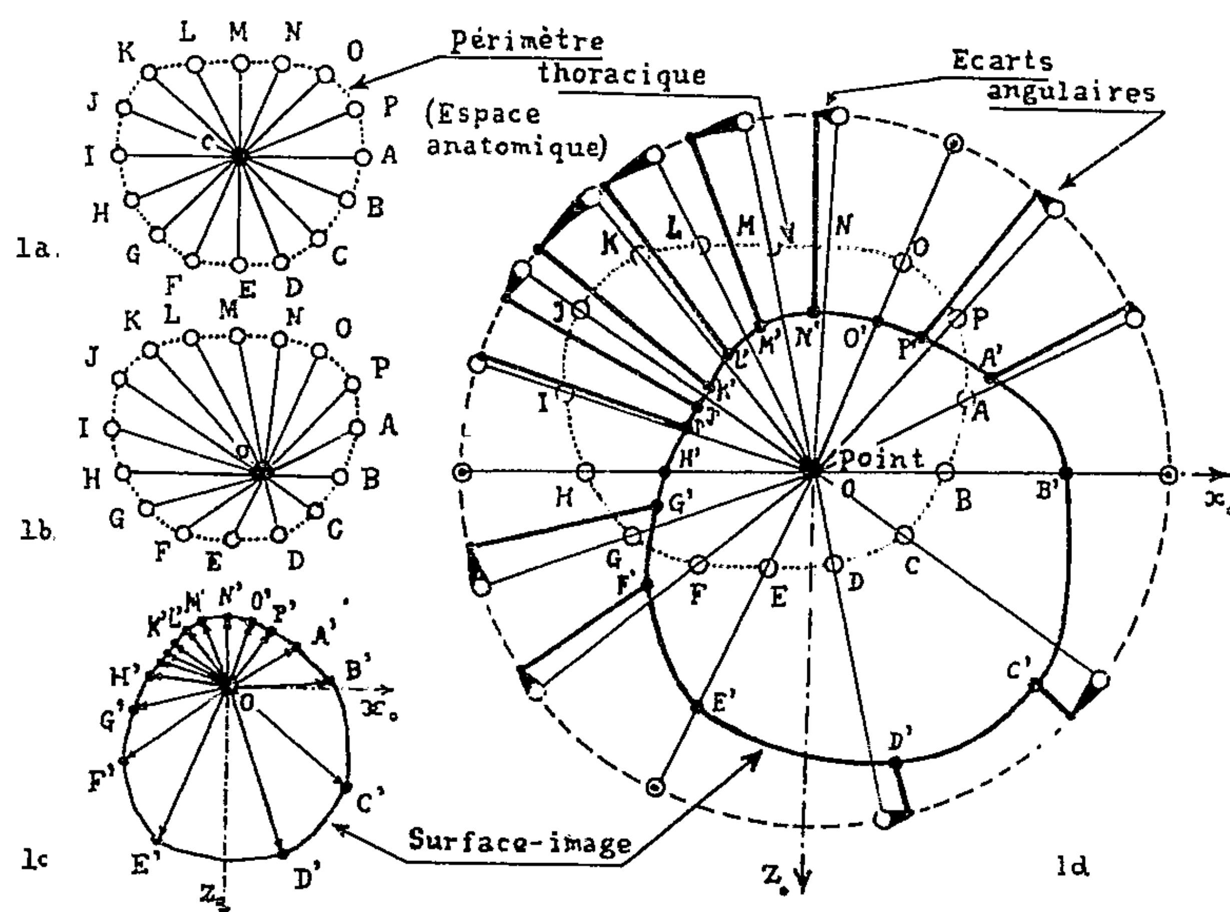


Fig. 1. — Répartitions angulaires de Jouve et de Frank.

Le concept de Frank permet de préciser une propriété de l'Alidade électronique dont il a été question dans mes précédentes Notes ([5]), ([6]). La tension calculée reste constamment égale à la projection du vectogramme spatial sur l'axe mobile de l'Alidade. Le coefficient vectoriel de proportionnalité est donc indépendant de l'orientation donnée à l'axe mobile. Autrement dit, quelle que soit la forme réelle du contour thoracique, lorsqu'on part de composantes correctes, les tensions calculées correspondent à une surface-image et à un espace électrique sphériques.

Cette propriété explique l'intérêt de l'Alidade pour l'exploration spatiale. De plus, compte tenu des notions d'interprétation vectorielle et de correction des longueurs électriques, cette propriété conduit à une méthode de détermination directe des vecteurs de dérivations et des longueurs électriques correspondantes, pour des torses humains.

Pour chaque emplacement de l'électrode exploratrice, je note l'orientation de l'axe mobile qui assure la concordance angulaire. La comparaison des tensions recueillies et calculée est faite par lissajousgraphie. La figure de Lissajous est rendue étroite et rectiligne par le réglage angulaire de l'Alidade, puis elle est inclinée à 45° en réglant l'amplification de la tension recueillie.

Je construis la surface-image en portant sur les orientations notées de l'axe mobile, des longueurs inversement proportionnelles aux amplitudes des tops de tarage. Pour construire un périmètre de l'espace électrique, je porte sur ces orientations des longueurs proportionnelles à la racine carrée de l'amplitude des tops de tarage (*fig.* 2).

On peut à la rigueur reporter les longueurs électriques à partir du périmètre anatomique, par approximations successives; la zone de dispersion

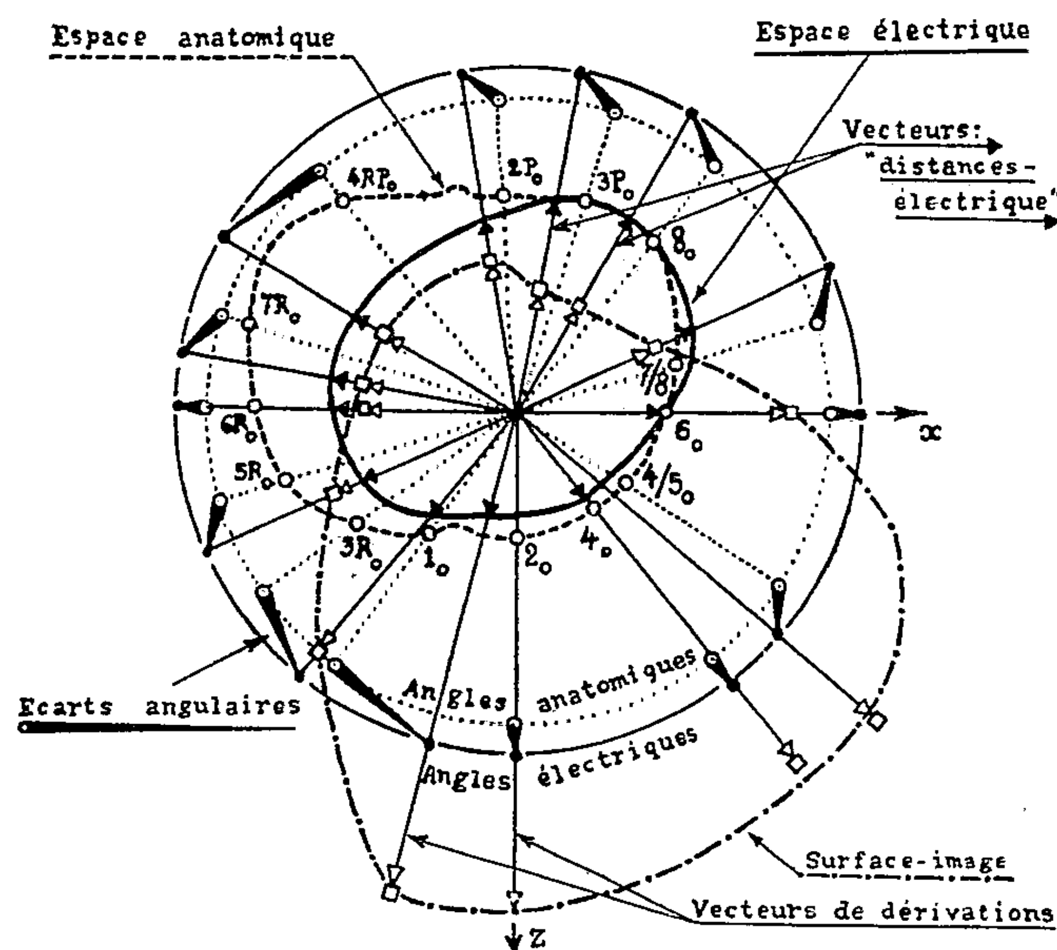


Fig. 2. — Espaces anatomique et électrique, et surface-image d'un thorax réel.

contiendrait le dipôle équivalent. Une limitation vient de ce que les tensions recueillies varieraient parfois en raison inverse des distances réelles, plutôt que de leurs carrés. (Pour un doublet artificiel, on part de son centre réel, puisque celui-ci est connu.)

En conclusion, les résultats de A. Jouve et de E. Frank sont compatibles, malgré les différences d'aspects qui, à première vue, sépararaient leurs diagrammes de relations angulaires. A condition que les modalités d'enregistrement soient conformes aux principes de la vectocardiographie, la combinaison de ces techniques confirme le caractère synthétique prépondérant du vectocardiogramme spatial.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) JOUVE, BUISSON et BERGIER, *Arch. des Mal. du Cœur*, janvier 1951, p. 30 et mai 1952, p. 461.

(2) E. FRANK, *Amer. Heart J.*, 47, n° 5, mai 1954, p. 757.

(3) S. MOORE et P. LANGNER, *Amer. Heart J.*, 51, n° 3, mars 1956, p. 403.

(4) De son côté à Marseille, Borelly a abouti à ce même résultat.

(5) R. KOECHLIN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1991.

(6) R. KOECHLIN, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2402.

(*Centre Médico-Chirurgical Foch, Suresnes, Seine*).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'existence dans la cellule hépatique de deux formes de thiokinase. Passage de la forme inactive à la forme active.* Note (*) de Mme LOUISE HAREL et Mlle ELBA MENDOZA, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On met en évidence dans la cellule hépatique la présence de la thiokinase sous deux formes, une forme inactive et une forme active. C'est une phosphorylation de la protéine enzyme qui permettrait le passage de la forme inactive à la forme active.

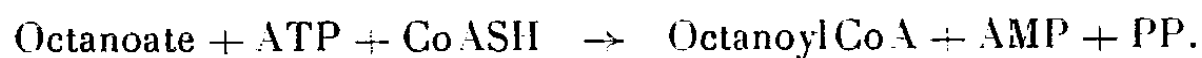
Dans une Communication précédente [1], nous avons défini les conditions dans lesquelles l'amorçage de l'oxydation des acides gras par l'oxydation simultanée d'un intermédiaire du cycle de Krebs (I. C. K.) devient indispensable et nous avions avancé l'hypothèse suivante sur le mécanisme de cette régulation : une des enzymes impliquées dans la β-oxydation existe dans les mitochondries hépatiques sous deux formes, active et inactive. Une phosphorylation de cette protéine-enzyme la ferait passer de la forme inactive à la forme active. L'oxydation phosphorylante d'un I. C. K. permettrait l'activation. Il y aurait vraisemblablement une réaction réversible du type : Enzyme inactive $\overset{\text{ATP}}{\rightleftharpoons}$ Enzyme active phosphorylée.

Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse en effectuant les expériences suivantes :

1. EXPÉRIENCES SUR LES MITOCHONDRIES. — Nous avons montré tout d'abord que l'oxydation du malate par les mitochondries hépatiques du Rat s'accompagne d'une incorporation de phosphore ^{32}P dans les protéines mitochondriales (fraction dite phosphoprotéines). Les conditions expérimentales d'oxydation du malate étaient celles décrites dans le cas d'homogénats selon [2], la fraction phosphoprotéine a été obtenue par la méthode de Schneider adaptée à l'étude isotopique [2].

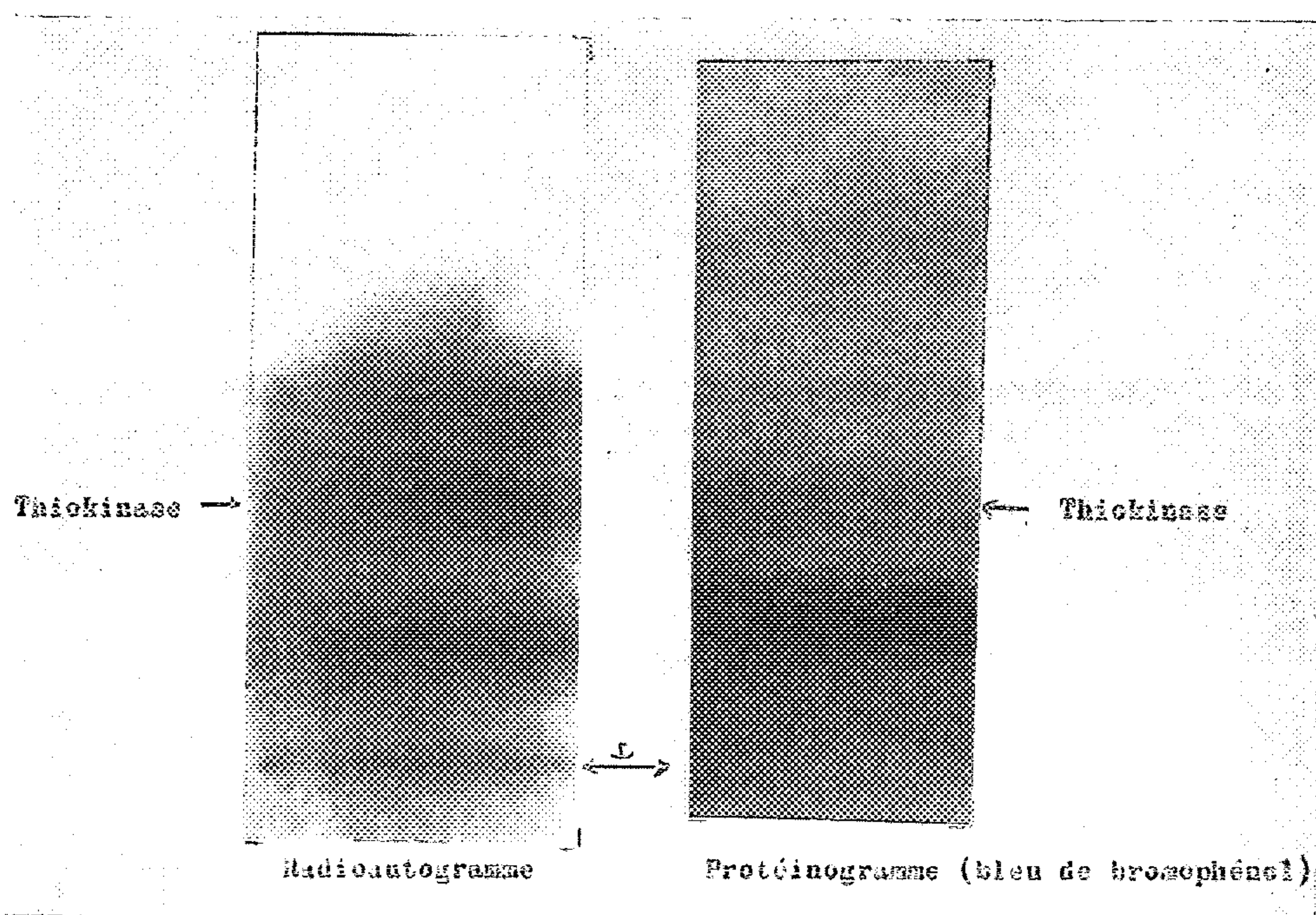
La radioactivité spécifique de cette fraction est en moyenne de 115 coups/mn par microgramme de phosphore lorsque les mitochondries sont incubées 20 mn en absence de malate et elle passe à 226 lorsque les mitochondries sont incubées dans les mêmes conditions mais en présence de malate. Notons qu'elle est égale à 8 en absence d'incubation (temps 0).

2. EXPÉRIENCES SUR LA THIOKINASE. — Nous avons alors examiné quelle pouvait être, parmi les enzymes responsables de l'oxydation des acides gras celle qui s'activerait par phosphorylation. Pour diverses raisons théoriques sur lesquelles nous ne pouvons nous étendre ici, il était naturel de songer à la thiokinase qui permet l'acylation de l'acide gras (acide octanoïque), suivant la réaction


Octanoate + ATP + CoASH → OctanoylCoA + AMP + PP.

A. *Influence de l'oxydation du malate sur l'activité enzymatique spécifique*

de la thiokinase. — *a.* Les mitochondries préparées à partir de 60 g de foie sont divisées en deux parties et incubées dans les mêmes conditions expérimentales, l'une en présence de malate, l'autre en absence de malate. Puis, les suspensions sont précipitées sous forme de poudre acétonique et la thiokinase purifiée selon ([3]) jusqu'à obtention de la fraction C. L'activité enzymatique spécifique de ces solutions est dosée suivant la méthode



des auteurs cités précédemment en mesurant la disparition des SH. libres du CoA en présence d'octanoate de sodium ([3]). Les résultats obtenus au cours de six expériences différentes montrent que la fraction C_1 (obtenue à partir de mitochondries incubées en présence de malate) a une activité spécifique moyenne double de celle de la fraction C_2 (mitochondries incubées en absence de malate). On obtient pour C_1 les activités enzymatiques spécifiques suivantes : 8,2, 7,5, 7,5, 7,5, 4 et 5,9 unités par milligramme de protéine et pour C_2 respectivement : 3,3, 4, 3,5, 3,9, 2 et 5,3 unités (1 unité enzymatique correspond à la disparition de 1 μmole de CoASH en 60 mn). On observe, d'autre part, que lorsque C_1 est plus active que C_2, sa teneur en phosphore total ainsi que sa teneur en phosphore radioactif est plus élevée.

b. Étude électrophorétique. — Nous avons voulu préciser ce résultat en purifiant les préparations C. L'électrophorèse nous permettait de travailler sur de petites quantités et par autoradiographie de préciser la nature des fractions protéiques ayant incorporé du ^{32}P. Le fractionnement des solutions C_1 et C_2 par électrophorèse sur papier (en milieu tampon phosphate pH 7,7, force ionique 0,2; $\Delta V = 5$ V/cm; durée 20 h à 4° C) montre

quatre bandes distinctes en dehors de la bande d'albumine qui est ajoutée à la solution enzymatique pour la stabiliser (*fig.*). Ces bandes sont éluées dans du bicarbonate 0,02 M. Les protéines sont dosées par la méthode de Lowry ([4]) : le dosage de l'activité enzymatique spécifique de ces éluats montre que toute la thiokinase est localisée sur une seule bande dont l'activité spécifique est en moyenne six fois plus élevée que celle de la solution initiale, activité égale à celle de la fraction E, stade final de la purification de la thiokinase par Mahler et coll. D'autre part, l'autoradiographie des bandes d'électrophorèse montre une localisation du ^{32}P sur la thiokinase, ainsi d'ailleurs que sur deux autres bandes protéiques dont la nature enzymatique est encore indéterminée.

B. *Activation de la thiokinase par phosphorylation oxydative.* — Si notre hypothèse est exacte, l'activité enzymatique des solutions de thiokinase C_2 devrait augmenter en présence de mitochondries présentant une importante phosphorylation oxydative. Simultanément, du ^{32}P devrait se fixer sur cette protéine enzyme.

C'est pourquoi, nous avons incubé les solutions C_2 avec des mitochondries, dans les conditions déjà décrites, en présence et en absence de malate ou succinate. Après 30 mn, les mitochondries sont éliminées par centrifugation (10 mn à 30 000 g) et la thiokinase des surnageants précipitée par du sulfate d'ammonium (34 g par 100 ml). Le précipité était repris par du bicarbonate 0,02 M et l'activité enzymatique spécifique des solutions de thiokinases dosée. Dans cinq expériences sur sept, après incubation avec le malate, cette activité a augmenté de 16 à 135 %. Par contre, on observe une diminution nette de l'activité de la thiokinase (de 16 à 68 %), si elle est incubée en présence de mitochondries sans malate et ATP.

L'électrophorèse sur papier et l'autoradiographie des thiokinases ainsi traitées et récupérées ont donné des résultats similaires à ceux des expériences précédentes, c'est-à-dire que nous avons toujours observé un parallélisme étroit entre l'augmentation de l'activité enzymatique spécifique et l'incorporation de ^{32}P.

Conclusion. — Nos recherches apportent des arguments solides en faveur de l'existence de deux formes de thiokinases, la forme active étant phosphorylée. Nous poursuivons nos expériences de purification de l'enzyme afin de préciser le mode de liaison du phosphore avec la protéine-enzyme ([6]).

(*) Séance du 13 juin 1960.

([1]) L. Harel et E. Mendoza, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3894.
([2]) M. Friedkin et A. Lehninger, *J. biol. Chem.*, 177, 1949, p. 775.
([3]) H. R. Malher, S. Wakil et R. M. Bock, *J. biol. Chem.*, 204, 1953, p. 453.
([4]) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
([5]) Ce travail a bénéficié de l'aide d'une subvention de la Caisse des Dépôts et Consignations.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La répartition des nucléotides libres dans les réticulocytes du Rat.* Note (*) de Mme **Halina Karon** †, MM. **Pierre Chambon** et **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

Le taux des divers nucléotides est déterminé dans les érythrocytes contenant 30 à 50 % de réticulocytes. Par rapport aux globules rouges normaux, on y trouve une majoration de l'ATP (1) et du GTP respectivement de 85 et 290 %. A côté des nucléotides signalés dans les réticulocytes par d'autres auteurs, on met en évidence la présence des GMP, GDP, UMP, UDP, UDPAG, UDPG, CDP et ADPR.

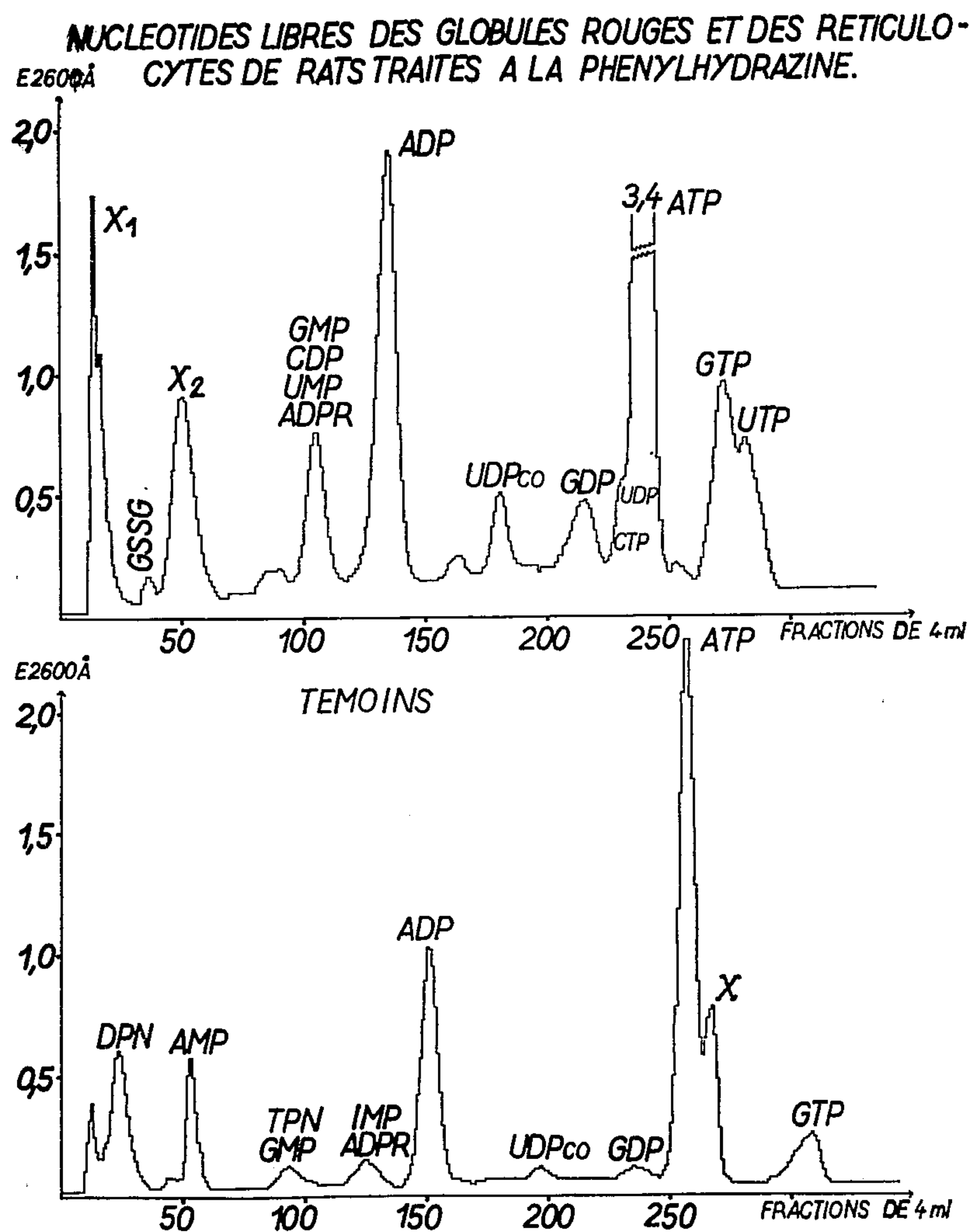
La connaissance de la répartition des nucléotides libres dans les cellules peut fournir un incide intéressant sur leur activité métabolique. L'étude des nucléotides de l'adénine, de l'uracile et de la cytosine peut apporter des renseignements respectivement sur le métabolisme énergétique, la biosynthèse des mucopolysaccharides et la formation des phosphatides. Il n'existe que très peu de documents concernant la répartition de ces nucléotides dans les réticulocytes (2). Nous ne pouvons signaler que les travaux de E. C. G. Hofmann et S. Rapoport (3) et de A. G. Schweiger et S. Rapoport (4) qui, à côté des nucléotides des globules rouges déjà connus, ATP (1), ADP, DPN, TPN, FAD, indiquent la présence de CTP, GTP et UTP. Les seules données quantitatives fournies par ces auteurs concernent l'ATP, le TPN, le DPN et le FAD. Ayant déjà rapporté antérieurement (5), (6), l'existence et le taux des AMP, ADP, ATP, GMP, GDP, GTP, UMP, UDPCo dans les hématies nous avons estimé utile d'analyser la répartition des nucléotides dans les réticulocytes. Ceux-ci ont été obtenus dans une première série d'essais par injection unique à des rats de 120 mg de chlorhydrate de phénylhydrazine par kilogramme de poids suivie du sacrifice des animaux au bout de 5 jours; le taux des réticulocytes était alors de 30 à 40 %. Dans une deuxième série expérimentale, nous avons mis en évidence chez le Rat 21 jours après une irradiation corporelle totale par 700 r une réticulocytose de 30 à 50 %.

Pour la détermination des nucléotides libres, le sang rapidement prélevé sur héparine est centrifugé. Après décantation du plasma, les globules rouges sont hémolysés par l'eau distillée, puis additionnés d'acide perchlorique de concentration finale 0,6 N; toutes ces manipulations sont effectuées sous 0°. Les détails techniques conduisant à la séparation chromatographique par résine échangeuse d'ions et au dosage des nucléotides ont été exposés ailleurs (7).

Le graphique 1 reproduit le diagramme d'élution en chromatographie sur colonne des nucléotides libres des globules rouges normaux et des éléments rouges présents dans le sang de rats traités à la phénylhydrazine. Les valeurs correspondent aux mêmes volumes cellulaires.

Il ressort de nos essais d'identification et de l'examen du graphique qu'à côté des nucléotides déjà signalés par Rapoport et coll. (3), (4), on

trouve dans les réticulocytes les GMP, GDP, UMP, UDP, UDPAG, UDPG, CDP et ADPR et deux pics non encore identifiés X_1 et X_2; le pic X_1 contient vraisemblablement les coenzymes à CDP et du DNP, le pic X_2 reste encore inconnu.



Quant aux variations quantitatives, on note après injection de phénylhydrazine un accroissement moyen d'environ 65 % pour l'ADP, 85 % pour l'ATP, 150 % pour le GDP, 290 % pour le GTP et 130 % pour les UDPCo. Après irradiation par les rayons X, les augmentations pour l'ADP, l'ATP, le GDP, le GTP et les UDPCo sont respectivement de 10, 90, 90, 170 et 145 %. L'AMP est indosable dans les globules rouges après injection de phénylhydrazine. Ce fait ainsi que la teneur relativement faible d'ADP montrent l'absence de dégradation durant l'isolement et la chromatographie des nucléotides et donnent leur pleine signification aux résultats obtenus. Le taux très bas de CTP dans le sang normal comme dans celui

renfermant des réticulocytes ne permet pas de détermination valable. Toutefois chez les témoins, il n'existe que des traces de CTP alors que dans les réticulocytes on en trouve des quantités nettement plus fortes.

TABLEAU I.

Données quantitatives sur la répartition des nucléotides dans les globules rouges normaux (A), *dans les globules rouges contenant* 30 *à* 40 % *de réticulocytes à la suite d'une injection de phénylhydrazine* (B) *et dans les globules rouges contenant* 30 *à* 50 % *de réticulocytes après irradiation* (C).

	AMP.	ADP.	ATP.	GMP.	GDP.	GTP.	UDPCo.
A...	6,0±2,4	17,7±2,5	42,4± 5,7	0,8±0,3	4,4±0,9	8,6±1,1	4,3±1,0
B...	-	29,3±5,7	78,3± 9,4	5,5±1,6	11,1±3,2	33,4±2,6	10,1±0,2
C...	4,8±0,9	19,5±1,0	81,0±11,6	2,2	8,4±2,4	23,2±6,0	10,5±3,3

Les valeurs sont exprimées en micromoles pour 100 ml d'éléments figurés.

En recalculant les teneurs en ATP et en GTP d'un sang qui contiendrait 100 % de réticulocytes, on obtient dans le cas de la phénylhydrazine les valeurs moyennes respectives de 145 et 79 μmoles pour 100 ml de réticulocytes. Après irradiation, les valeurs moyennes sont de 152 et 50,5 μmoles. Cependant il n'existe pas de différence significative quelle que soit la cause de la réticulocytose.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) AMP, ADP, ATP, 5'-adénosine mono-, di- et triphosphate; GMP, GDP, GTP, 5'-guanosine mono-, di- et triphosphate; UMP, UDP, UTP, 5-uridine mono-, di- et triphosphate; CDP, CTP, 5'-cytidine di- et triphosphate; IMP, 5'-inosine monophosphate; DPN, TPN, di- et triphosphopyridine nucléotide; FAD, flavine adénine nucléotide; ADPR, adénosine diphosphate ribose; UDPG, UDPAG, 5'-uridine diphosphate-glucose, -N-acétylglucosamine; UDPCo, coenzymes à UDP pris dans leur ensemble; GSSG, glutathion oxydé; E 2 600 Å, densité optique à 2 600 Å.

(2) L. M. LOWENSTEIN, *Intern. Rev. Cytol.*, 8, 1959, p. 135.

(3) *Z. Physiol. Chem.*, 304, 1956, p. 157.

(4) *Z. Physiol. Chem.*, 304, 1958, p. 97.

(5) P. CHAMBON et P. MANDEL, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 836.

(6) P. MANDEL et P. CHAMBON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 989.

(7) P. CHAMBON et P. MANDEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 715.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine de Strasbourg et † Zaklad Chemii Fizjologicznej, Swiecickiego 6, Poznan, Pologne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Esters-sulfates de stéroïdes hormonaux. Isolement et caractérisation dans les urines de l'ester-sulfate de 5 β-androstane 3 α-ol 17-one après administration de 5 β-androstane 3 α-ol 17-one (étiocholanolone) à un enfant.* Note de M. **Étienne-Émile Baulieu**, présentée par M. Léon Binet.

L'ester-sulfate de 5 β-androstane 3 α ol-17 one (étiocholanolone) a été isolé des urines d'un enfant après administration per orale du stéroïde. L'identification repose sur les données de chromatographie, d'électrophorèse, de spectrophotométrie infrarouge et sur la caractérisation et la mesure des produits d'hydrolyse.

Nous décrivons l'isolement et la caractérisation de l'ester-sulfate de la 5 β-androstane 3 α-ol 17-one (étiocholanolone) dans les urines d'un enfant normal de 7 ans, ayant ingéré en 6 h. 600 mg d'étiocholanolone (pure analytiquement, chromatographiquement et spectroscopiquement dans l'infrarouge).

On pouvait soupçonner l'existence de ce sulfate dans les urines ([1]) à ([7]) et dans le sang ([8]). En réalité, non seulement l'ester-sulfate d'étiocholanolone n'avait jamais été isolé des urines, mais aucune preuve analytique décisive ne permettait d'affirmer la sulfoconjugaison de l'étiocholanolone non glucuroconjuguée détectée dans les travaux cités; cependant du sulfate d'étiocholanolone a été identifié dans le plasma par chromatographie sur papier ([9]).

Tableau I.

Chromatographies sur papier.	Révélations.	(I).	(II).	(III).	(IV).
Alcool isoamylique, 55 / Ammoniaque, 27 / Eau, 18 ([10])	Zimmermann	+	+	+	+
	Ester-sulfate ([11])		+	+	
	Trichlorure d'antimoine ([12])			+	
Oxyde d'isopropyle, 12 / *t*-butanol, 8 / Ammoniaque, 2 / Eau, 18 ([13])	Zimmermann			+	
	Ester-sulfate ([11])			+	
	Trichlorure d'antimoine ([12])			+	
« 3-10 » ([9])	Zimmermann			+	+
Électrophorèse sur papier-tampon borate ([14])	Zimmermann			+	
	Ester-sulfate ([11])			+	
Dosage Zimmermann-Callow ([15]) / Dosage ester-sulfate bleu de méthylène ([16])			+		+
Infrarouge ([17])				+ impur	+
Hydrolyse : étiocholanolone (chromatographie sur papier).			+		

Les urines collectées pendant les 24 h suivant le début de l'ingestion, ont été extraites par le mélange éthanol-éther (1-3, v/v), après addition de 50 % (p/v) de sulfate d'ammonium. Une partie de l'extrait, repris dans

un mélange éthanol-acétone (1-9, v/v), a été chromatographiée sur alumine et les fractions éluées par l'éthanol-acétone (30-70, v/v) contenaient la grande majorité du sulfate d'étiocholanolone (I). Elles ont été déposées sur une colonne de célite (5 g) imprégnée de 2,5 ml de méthanol à 50 % et une fraction (II) a été éluée par l'acétone. La plus grande partie de (II) a été rechromatographiée sur alumine; l'élution par l'éthanol-acétone (25-75, v/v) a permis d'obtenir un produit (III) blanc, semi-cristallisé, mais qui n'a pu être séparé complètement de pigments bruns et bleutés. Aussi une fraction a-t-elle été chromatographiée sur colonne de 5 g de

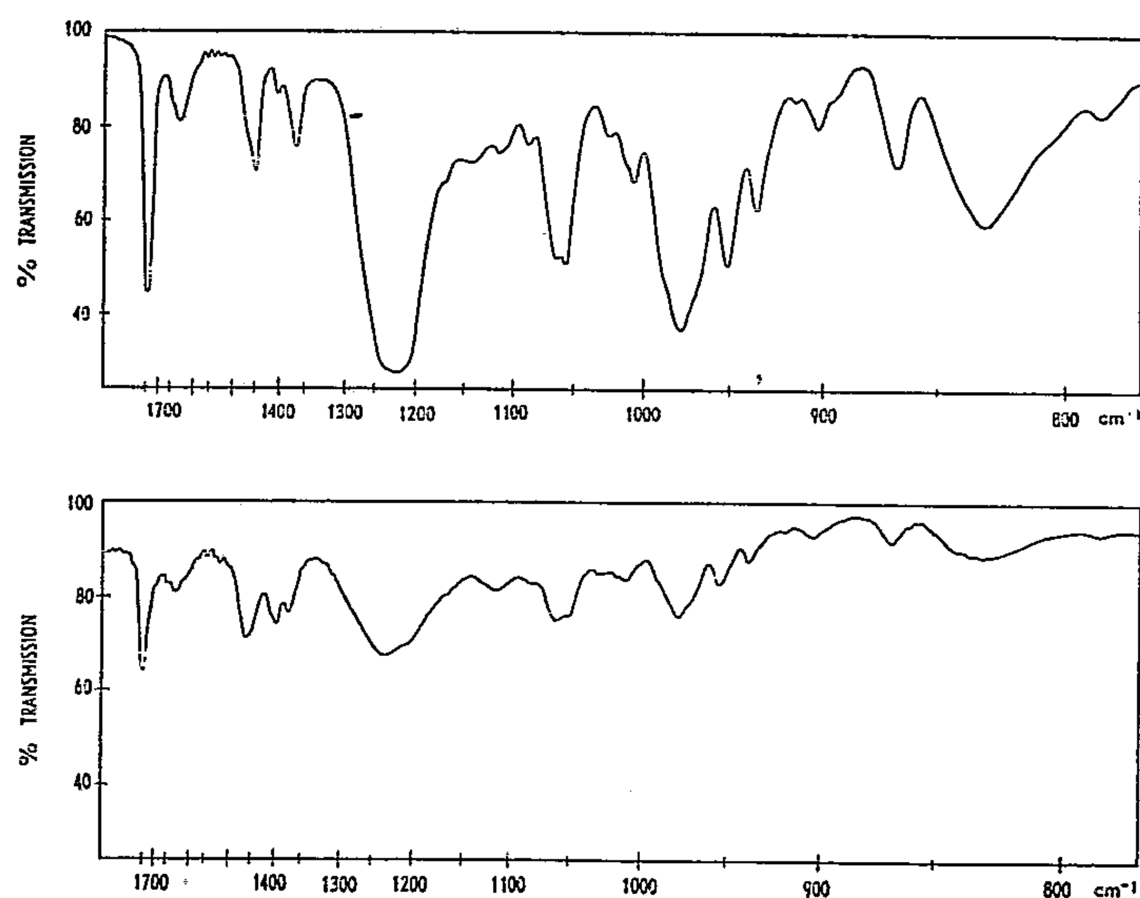


Fig. 1. — Spectre infrarouge de l'ester-sulfate d'étiocholanolone (sel de sodium).
Fig. 2. — Spectre infrarouge de (IV).

silice-célite (3,5-1,5, p/p) dans le système 5-10 [9] modifié (ligroïne, 40; oxyde d'isopropyl, 10; *t*-butanol, 60; soude, 10 N, 5; eau, 195, v/v/v/v/v). Un seul pic chromatographique (IV) a été obtenu après purification par cristallisation d'impuretés dans le méthanol et le sulfate obtenu, encore un peu jaune, a été soumis à l'analyse. Le tableau I rapporte les essais effectués, sur les fractions (I)-(IV). La comparaison a été faite avec l'ester-sulfate d'étiocholanolone (sel de sodium), préparé par synthèse, analytiquement, chromatographiquement et spectroscopiquement pur [18]. Chaque croix + indique la concordance du produit isolé et du corps de synthèse. Il est regrettable que la faible quantité de ce produit et les impuretés particulières de l'urine étudiée aient empêché la cristallisation du produit; de plus, le cation initial de l'ester-sulfate n'a pas été déterminé. L'identification cependant apparaît certaine grâce à la conjonction des techniques, en particulier la chromatographie dans le système 5-10 et la spectrophotométrie infrarouge. De plus, sur une fraction de l'extrait initial, une colonne de chromatographie [19] a permis d'isoler la fraction sulfate; celle-ci né

contenait qu'un 17-cétostéroïde, l'étiocholanolone, qui a été identifiée par spectrophotométrie infrarouge ([17]) après hydrolyse par le suc d'*Helix Pomatia*; il est remarquble de noter, à ce propos, que l'hydrolyse enzymatique de sulfate d'étiocholanolone est possible.

Quantitativement, sur les 200 mg de 17-cétostéroïdes des urines étudiées, il y avait environ 10 mg de sulfate d'étiocholanolone. Aucun phosphate de stéroïde n'a été repéré.

Après ceux de 5 α-androstane 3 α-ol 17-one ([20]), de 5-androstène 3 β-ol 17-one ([21]), et de 5 α-androstane 3 β-ol 17-one ([22]), l'ester sulfate de 5 β-androstane 3 α-ol 17-one est le quatrième identifié dans les urines.

Alors que les deux autres 17-cétostéroïdes équatoriaux (3 β-hydroxy-Δ_5 et 3 β-hydroxy-5 α) sont exclusivement (ou presque) sulfoconjugués, l'étiocholanolone (3 α-hydroxy-5 β) ne l'est que de façon très minoritaire au regard de la glucuroconjugaison. Au cours de la même expérience, nous avons d'ailleurs isolé le glucuronoside d'étiocholanolone (sel de sodium, + 4 H_2O), F 227-230°, C 52,96 %; H 7,82 %.

(1) H. L. MASON, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 3, 1948, p. 103.
(2) S. LIEBERMAN et K. DOBRINER, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 9, 1954, p. 71.
(3) S. LIBERMAN, B. MOND et E. SMYLES, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 9, 1954, p. 113.
(4) S. WEINMANN, E. E. BAULIEU, A. ALFSEN, B. LISBOA et M. F. JAYLE, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 454.
(5) H. H. WOTIZ, H. M. LEMON, P. MARCUS et K. SAVARD, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 17, 1957, p. 534.
(6) A. E. KELLIE et A. P. WADE, *Acta Endocrinol.*, 23, 1956, p. 357.
(7) E. BLOCH et N. B. GIBREE, *Arch. Biochem. Biophys.*, 79, 1959, p. 307.
(8) W. R. SLAUNWHITE et A. A. SANDBERG, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 18, 1958, p. 1056.
(9) E. E. BAULIEU, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 20, 1960, p. 900.
(10) G. CAVINA et L. TENTORI, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 32, 1956, p. 1109.
(11) J. J. SCHNEIDER et M. L. LEWBART, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 787.
(12) D. KRITCHEVSKY et M. B. KIRK, *Arch. Biochem. Biophys.*, 35, 1952, p. 346.
(13) J. J. SCHNEIDER et M. L. LEWBART, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 15, 1959, p. 201.
(14) E. E. BAULIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 441.
(15) N. H. CALLOW, R. K. CALLOW et C. W. EMMENS, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1312.
(16) O. CRÉPY et F. RULLEAU-MESLIN, *Rev. franç. Et. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 283.
(17) M. S. H. WEINMANN (pastilles de bromure de potassium-spectrophotomètre P. E. C. 13).
(18) M. R. EMILIOZZI,
(19) J. J. BARLOW et A. E. KELLIE, *Biochem. J.*, 71, 1959, p. 86.
(20) E. H. VENNING, M. M. HOFFMAN et J. L. S. BROWN, *J. Biol. Chem.* 146, 1942, p. 369.
(21) P. L. MUNSON, T. F. GALLAGHER et F. C. KOCH, *J. Biol. Chem.* 152, 1944, p. 67.
(22) E. E. BAULIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3493.

(Laboratoire d'Endocrinologie, Chimie Médicale, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur le mécanisme d'action vasodilatatrice du β-pyridyl carbinol.* Note (*) de M. **Louis Chevillard** et Mlle **Marie-Claude Laury**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les conditions expérimentales et les substances qui permettent d'inhiber l'action vasodilatatrice périphérique du nicotate de sodium sont également valables pour empêcher la vasodilatation produite par le β-pyridyl carbinol, mais la réciproque n'est pas vraie. Ces faits permettent d'appuyer l'hypothèse qui a été émise que le β-pyridyl carbinol agit après avoir été oxydé dans l'organisme en acide nicotinique.

L'alcool correspondant à l'acide nicotinique, le β-pyridyl carbinol présente comme l'acide une activité vasodilatatrice périphérique intéressante.

Fromherz et Spiegelberg [1] ont émis l'hypothèse que le pouvoir vasodilatateur de cet alcool serait dû à son oxydation dans l'organisme en acide nicotinique.

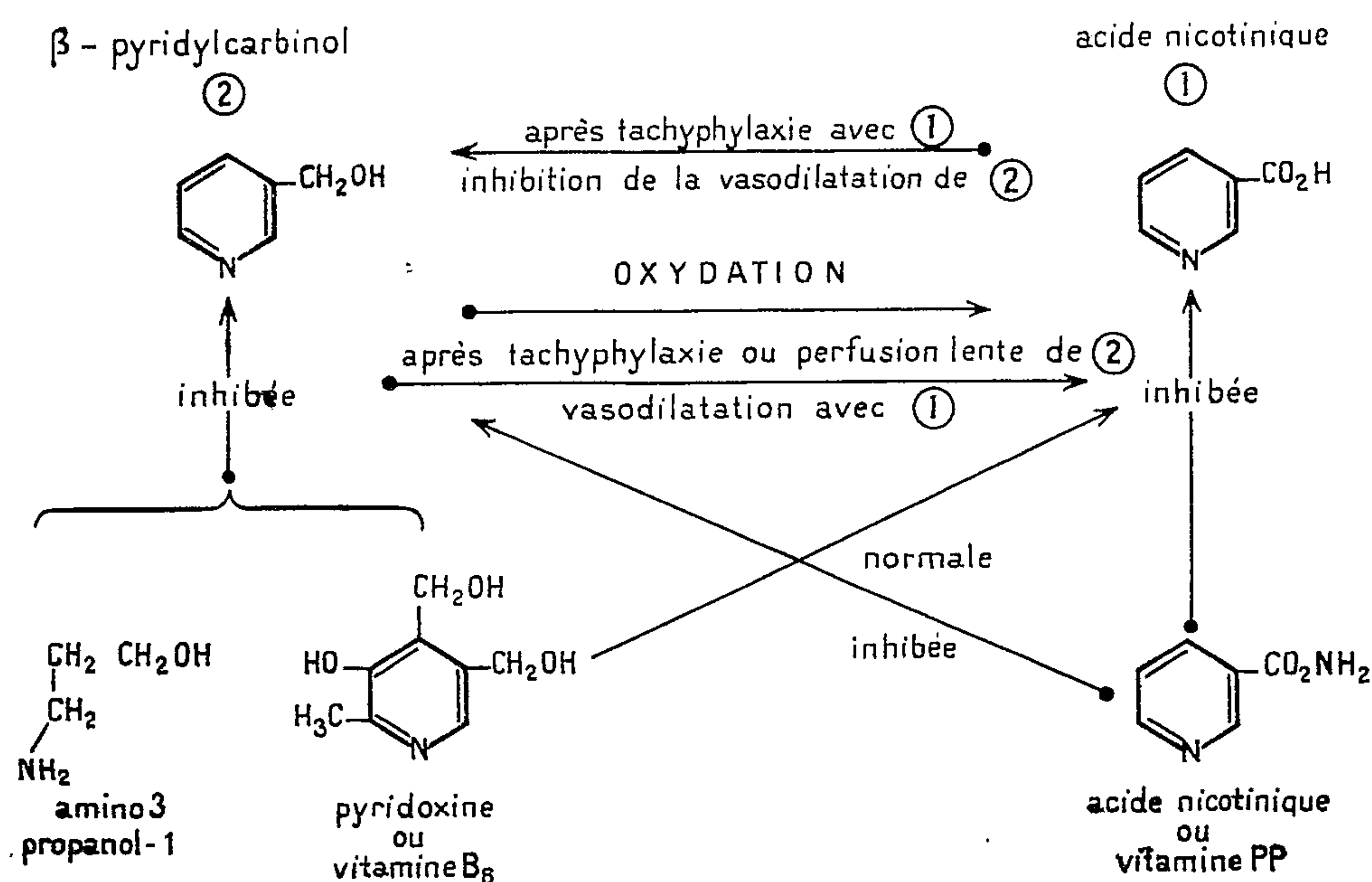
Nous pensons apporter quelques faits qui peuvent appuyer cette hypothèse. Si l'on compare chez le Cobaye les activités vasodilatatrices périphériques d'une même dose intramusculaire (10 mg/kg) de nicotate de sodium et de β-pyridyl carbinol [2], on constate que : la réaction du nicotate est immédiate, le maximum d'action est atteint en 4 mn, la durée du phénomène est d'environ 25 mn. La vasodilatation du β-pyridyl carbinol démarre plus lentement, le maximum d'action a lieu vers la 10e minute et sa durée dépasse 1 h. Le phénomène global de vasodilatation est environ trois fois plus important pour le β-pyridyl carbinol que pour le nicotate de sodium.

Cette différence de comportement des deux produits peut s'expliquer comme étant due à une diffusion plus lente dans le cas du β-pyridyl carbinol. La forme de courbe trouvée avec cette substance ressemble en effet à celle que nous avons obtenue avec le nicotate de sodium dissous dans le propylèneglycol. Le fait d'utiliser le propylèneglycol, au lieu de l'eau, comme solvant du nicotate de sodium (2 mg/kg), augmente d'environ six fois le phénomène global de vasodilatation. Le solvant a en effet une influence sur la vitesse de diffusion, celle-ci étant un facteur important dans la durée du phénomène.

On peut, selon l'hypothèse des deux auteurs suisses, penser que le β-pyridyl carbinol se transforme en acide nicotinique, l'oxydation, étant une réaction enzymatique, n'est pas instantanée. La transformation de l'alcool en acide s'effectuant lentement, les récepteurs responsables de la vasodilatation seraient moins rapidement insensibilisés avec le β-pyridyl carbinol. La durée d'action de l'alcool se trouverait donc être plus longue que celle notée avec l'acide.

Nous avons, dans une Note précédente [3], montré que certains analogues de structure pouvaient inhiber l'action vasodilatatrice du nicotate de

sodium. Nous avons étudié le même problème dans le cas du β-pyridyl carbinol. Il existe une analogie de structure entre la pyridoxine et le β-pyridyl carbinol. Dans l'amino-3 propanol-1, l'atome d'azote de la fonction amine se trouve séparé de la fonction alcool par un même nombre de carbone que l'azote pyridinique de la fonction alcool en position 3 dans le β-pyridyl carbinol.



Comparaison de l'action vasodilatatrice périphérique de l'acide nicotinique (1) (acide β-pyridinecarboxylique) et du β-pyridyl carbinol (2).

Ces deux substances administrées préalablement en injection intramusculaire dans le propylène glycol sont capables d'inhiber la vasodilatation du β-pyridyl carbinol alors qu'elles se montrent inefficaces sur la vasodilatation du nicotate de sodium. On peut penser que la pyridoxine et l'amino-3 propanol-1 prennent sur l'enzyme, qui permet l'oxydation, la place qu'occuperait normalement le β-pyridyl carbinol. Nous nous trouverions ici dans le cas d'une inhibition enzymatique par compétition.

Enfin, lorsque nous provoquons la tachyphylaxie de l'action vasodilatatrice du nicotate de sodium chez le Cobaye par l'injection de doses répétées à courts intervalles, le β-pyridyl carbinol injecté à ce moment est incapable de provoquer une réaction vasomotrice périphérique. Mais la réciproque n'est pas vraie, en effet, après une tachyphylaxie provoquée par le β-pyridyl carbinol ou après une perfusion lente et prolongée du même produit à une concentration ne provoquant pas de vasodilatation, le Cobaye ne réagit plus à une nouvelle injection de β-pyridyl carbinol, mais se montre encore susceptible de répondre à une injection de nicotate de sodium.

Ces derniers résultats semblent plus difficiles à interpréter. On pourrait suggérer que l'alcool et l'acide agissent sur des récepteurs différents. Nous pensons plutôt que la transformation de l'alcool en acide se faisant lentement, les récepteurs responsables de la vasodilatation se trouveraient moins rapidement insensibilisés à l'acide nicotinique dans le cas du β-pyridyl carbinol. La tachyphylaxie notée avec cet alcool pourrait être provoquée par un blocage de l'activité de l'enzyme d'oxydation.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(¹) K. Fromherz et H. Spiegelberg, *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, 6, 1948, p. 42.

(²) L. Chevillard et H. Giono, *Actualités pharmacologiques*, 12e série, Masson, Paris, 1959, p. 129-169.

(³) L. Chevillard et M. Cl. Laury, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3746.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie biochimique, École pratique des Hautes Études, Collège de France.*)

VIROLOGIE. — *Un type particulier d'infection expérimentale chez la Tortue* (Testudo Græca *et* Testudo Mauritanica). Note (*) de MM. **Georges Blanc** et **Louis Ascione**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les tortues inoculées par voie intracardiaque avec une Rickettsia, *R. burneti* ou un virus (chorioméningite), font une infection sanguine sans symptômes, sans production d'anticorps. Le virus peut être isolé du sang au moins pendant 80 jours. Le nom d'infection sanguine non évolutive est proposé pour ce type particulier d'infection expérimentale.

Chez les Vertébrés à sang chaud l'infection expérimentale se manifeste par une réaction thermique accompagnée de lésions viscérales plus ou moins marquées. Elle peut aussi rester inapparente. Dans les deux cas il y a incubation, septicémie, puis apparition d'anticorps et immunité.

Un autre type d'infection est l'infection latente, qui ne se manifeste par aucun symptôme ou tout au moins par des symptômes localisés, à aucun moment elle ne provoque de septicémie, sauf lorsque d'infection latente, elle devient infection aiguë. Signalons encore l'infection latente qui succède à une infection aiguë, telles sont les infections à rickettsies ou à spirochètes. Toute autre est l'infection expérimentale que nous avons provoquée chez la Tortue.

Technique. — Le plastron ventral est perforé avec un petit trépan, à droite de la ligne médiane, dans l'écaille 4, à compter de la partie antérieure, et à l'angle supérieur formé par la ligne de séparation des écailles 3 et 4 (1).

L'opération est parfaitement supportée et l'orifice ainsi fait persiste au moins plusieurs mois. Par l'orifice ainsi formé une prise de sang par ponction cardiaque est faite pour vérifier qu'il y a bien eu virémie par inoculation à un animal sensible, en l'espèce le Cobaye. Ensuite, régulièrement, environ toutes les semaines qui suivent, une nouvelle prise de sang est faite, pour inoculation et examen sérologique. Les expériences ont été faites sur des tortues maintenues les unes, à 30° C, les autres à la température extérieure de 10 à 15° C (2). Dans une première série d'expériences, nous avons utilisé un virus de chorioméningite qui tue toujours le cobaye et une souche de *Rickettsia burneti* (*Q. fever*). Une prise de la température cutanée et de la température interne par l'orifice de trépanation a été faite aux tortues maintenues à 30° aussi bien qu'à celles maintenues à la température extérieure (3).

Résultats. — Les tortues inoculées avec *R. burneti* n'ont fait aucune réaction visible, leur température n'a pas été modifiée. Voici à titre d'exemple les températures cutanées et internes d'une tortue (T. 60) inoculée de *R. burneti* et conservée à 30° C. A la sorti de l'étuve température intracardiaque, 28°,9; cutanée, 28,8.

La température du laboratoire est de 23°,5. Donc, chute de 5° en 2 h 1/4. Mêmes observations chez les tortues inoculées avec le virus de chorioméningite.

20 mn après	T. I. C	27°,9
	T. C	27,4
1 h 1/2 après	T. I. C	24,6
	T. C	24,5
2 h 1/4 après	T. I. C	23,8
	T. C	23

La séro-réaction d'agglutination faite suivant la technique de Giroud s'est toujours montrée négative même chez les tortues maintenues à 30°. Le sang est resté virulent au moins jusqu'au 80e jour.

Les tortues inoculées avec le virus de chorioméningite n'ont fait aucune réaction visible, aucune poussée de température. Actuellement nous avons isolé le virus du sang jusqu'au 50e jour qui a suivi l'inoculation.

Ainsi les tortues inoculées par voie intracardiaque s'infectent sans symptômes, sans production d'anticorps. La septicémie persiste pendant un temps considérable (4).

Nous proposons pour ce type particulier d'infection, sans réaction fébrile ni autres symptômes, sans production d'anticorps, avec très longue persistance du virus dans le sang, le nom d'infections sanguines non évolutives.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) G. Blanc et L. Ascione, *Bull. Soc. path. exot.*, 52, 1959, p. 564.

(2) Pendant les mois de février, mars et avril.

(3) Les températures ont été prises avec l'Electric universal thermometer Type TE 5, Ellab., Copenhague.

(4) Il n'y a pas lieu d'identifier ce mode d'infection à celui observé chez le Lapin inoculé de virus de chorioméningite. Si l'infection sanguine peut être longue, 30 jours, elle provoque l'apparition d'anticorps et d'un état d'immunité. De même en diffère l'infection du mouton avec le virus de l'anémie infectieuse des équidés. Outre que le Mouton fait une légère élévation de température, le sang virulent au 8e jour après la dernière inoculation ne l'est plus au 42e jour. (L. Balozet, *Arch. Inst. Pasteur Tunis*, 26, 1937, p. 33).

(*Institut Pasteur du Maroc.*)

VIROLOGIE. — *Production de phages par des « protoplastes » bactériens infectés par des préparations d'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de MM. **Robert Wahl**, **Joseph Huppert** et Mme **Lise Emerique-Blum**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Shigella paradysenteriæ Y-6-R est infecté par le phage φ-X-174. Les acides nucléiques sont extraits par le laurylsulfate et par le phénol. Les extraits incubés avec des « protoplastes » et étalés avec des bactéries forment des centres infectieux. L'activité des extraits est détruite par la DNase mais résiste à la trypsine, à la RNase et à la chaleur, ce qui indique qu'elle est due à l'ADN.

Le rôle de l'acide désoxyribonucléique (ADN) dans la reproduction des bactériophages a été démontré par les travaux utilisant divers procédés expérimentaux indirects. A notre connaissance, la transmission directe du pouvoir infectieux du phage par des préparations comparables à celles décrites sous le terme « acide ribonucléique infectieux » pour certains virus des plantes et des animaux n'a pas encore été signalée.

Pour les essais de préparation de tels composés, nous avons tout d'abord choisi le phage φ-X-174 dont l'ADN particulier ([1]) paraissait le plus favorable. Nous avons extrait les acides nucléiques de bactéries infectées par ce phage car il avait été démontré pour certains virus animaux que des composés infectieux pouvaient être obtenus à partir des cellules infectées même lorsque la particule virusale ne pouvait être dissociée elle-même ([2]).

100 ml d'une culture exponentielle de *Shig. paradysenteriæ* Y-6-R en eau peptonée, contenant environ 10^9 germes/ml, sont infectés par le phage φ-X-174 à la multiplicité 4. (Dans ces conditions au moins 95 % des bactéries forment des centres infectieux.) Après des temps d'infection, à 37°, allant de 4 à 16 mn suivant l'extrait préparé, la culture est refroidie rapidement, et les bactéries, après deux lavages, sont resuspendues dans 3 ml de tampon phosphate 0,02 M pH 7,3 contenant 0,05 % de versène. Les acides nucléiques sont extraits par le laurylsulfate de sodium et quatre ou cinq déprotéinisations par agitation violente avec un égal volume de phénol saturé d'eau, suivie de six lavages à l'éther. Après précipitation par l'éthanol et cinq lavages par un mélange éthanol-tampon phosphate, ils sont redissous dans du tampon phosphate 0,02 M pH 7,3. Les détails de la préparation des acides nucléiques et les caractères d'un ADN transformant du pneumocoque ainsi obtenu sont décrits ailleurs ([3]).

A partir de 10^{11} bactéries ainsi infectées, nous obtenons (moyenne de huit expériences) 1,8 mg d'acide nucléique total avec environ 60 % d'ADN et 40 % d'ARN. Les protéines n'y sont pas décelables par la méthode de Lowry.

L'extraction et la conservation des extraits ont lieu à 4°.

Les phages intacts ont été recherchés par étalement avec des bactéries

sensibles, suivant la méthode de Gratia, sur plusieurs plaques de gélose, d'une quantité de chaque extrait correspondant au 1/5e de la totalité, soit environ 0,2 mg d'ADN. (Certains des extraits avaient été traités auparavant par la DNase.) L'absence de plages permet d'affirmer pour les sept extraits qu'ils contenaient moins de cinq phages résiduels par milligramme d'ADN.

Les « protoplastes » de *Shig. paradysenteriæ* Y-6-R ont été préparés par le lysozyme et versène suivant Fraser [1].

A 0,8 ml de protoplastes, on ajoute 0,1 ml d'une solution à 4 % de la sérum-albumine bovine fraction V. (L'efficacité de la sérum-albumine varie suivant la préparation commerciale utilisée) et 0,1 ml de l'extrait. Après 15 mn d'incubation à 37°, on prélève plusieurs échantillons de 0,1 ml du mélange et, après addition des bactéries sensibles, on étale par la méthode de Gratia (le phage φ-X-174 ne se multiplie pas dans ces conditions, même après plusieurs heures).

Le tableau I montre les résultats obtenus avec cinq extraits préparés séparément à partir des cultures bactériennes prises chacune à un temps différent de l'infection phagique : par exemple, « extrait 7 mn » signifie extrait préparé à partir des bactéries à la 7e minute de l'infection.

Formation des centres infectieux par les différents extraits.

Préparation utilisée.	Nombre de plages. pour 0,01 ml d'extrait.	pour 0,001 ml d'extrait.	par milligramme d'ADN.
Extrait 4 mn...........	5, 5, 2, 0	–	$1,2.10^3$
» 7 »	8, 5, 5, 4, 4, 4, 1	–	$2,6.10^3$
» 10 »	33, 30, 26, 25, 22, 12	3, 2	1.10^4
» 13 »	112, 115, 66, 58	20, 19, 9, 6	5.10^4
» 16 »	environ 1 000, 800	70, 80	3.10^5

Chacun de ces extraits a été éprouvé parallèlement après incubation pendant 15 mn à 37° avec 1 à 5 μg/ml de DNase : *aucune plage.*

Les protoplastes de *E. coli* 36 ne donnent aucun résultat, bien que cette souche soit très sensible au phage φ-X-174.

Certains extraits ont été éprouvés après incubation 15 mn à 37° avec la trypsine et la RNase ou bien après chauffage 10 mn à 80°.

	Nombre de plages pour 0,01 ml d'extrait après traitement par					
	Trypsine	RNase.		DNase.		Chauffage
	10 μg/ml.	10 μg/ml.	1 μg/ml.	1 μg/ml.	0,1 μg/ml.	10 mn à 80°.
Extrait 7 mn....	4, 4	8, 4	5, 3	0, 0	0, 0	–
Extrait 16 mn....	env. 1 000	450	env. 1 000	0	140	env. 1 000
	» 700	350	» 1 000	0	120	» 1 000

Le phage, dans des conditions identiques, a résisté aux mêmes enzymes; par contre il a été complètement inactivé par le chauffage à 70°.

L'ensemble de ces résultats montre que l'activité infectieuse de nos extraits n'est pas due au phage sous sa forme habituelle.

La résistance à la trypsine, au chauffage, au laurylsulfate de sodium et à la RNase (l'inactivation partielle par 10 μg/ml de RNase pourrait être due aux traces de DNase qu'elle contient) distingue nos extraits du facteur π de Mahler et Fraser correspondant au phage T_2, partiellement dissocié par l'urée ([5]).

La grande sensibilité à l'action de la DNase, la résistance à la chaleur et à la trypsine, permettent de penser que c'est l'ADN lui-même qui est responsable de l'activité infectieuse et rend peu probable le rôle d'un facteur protéique actif dans les extraits infectants. Toutefois, nous ne pouvons actuellement déterminer si cet ADN provient d'une particule phagique mûre ou d'un précurseur intracellulaire.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) R. S. Sinsheimer, *J. Mol. Biol.*, 1, 1959, p. 43-53.

(2) J. Huppert et F. K. Sanders, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2067-2070; *Nature*, 182, 1958, p. 515-517.

(3) J. Huppert et N. Rebeyrotte, *Bioch. Bioph. Acta* (sous presse).

(4) D. Fraser et H. R. Mahler, *Arch. Bioch. Biophys.*, 69, 1957, p. 166-177.

(5) H. R. Mahler et D. Fraser, *Virology*, 8, 1959, p. 401-424.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Virulence de bactéries phytopathogènes pour des Vertébrés à sang chaud.* Note (*) de M. **Jean Brisou**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Depuis quelques années on isole du milieu marin, de poissons d'eau de mer et d'eau douce, de coquillages, d'animaux terrestres, de substances alimentaires, des bactéries offrant les caractères culturaux, biochimiques et antigéniques des *Erwinia*, *Phytobacterium*, *Xanthomonas* et *Pseudomonas*. Or ces micro-organismes étaient jusqu'ici considérés comme responsables de maladies des végétaux. Leur action pathogène pour les animaux était pratiquement inconnue.

Devant ces faits d'observation nous avons recherché le pouvoir pathogène pour les animaux à sang chaud de bactéries reconnues comme authentiquement responsables d'affections des végétaux et isolées directement de plantes malades.

Nous disposions d'une dizaine de souches : *Erwinia*, *Phytobacterium*, *Xanthomonas*, *Pseudomonas*.

Quatre d'entre elles se sont montrées particulièrement virulentes pour le Campagnol des orcades : *Microtus orcadensis*. Ce sont :

Xanthomonas tardicrescens, bactérie chromogène à pigment jaune isolée au Japon de plantes malades;

Phytobacterium panici-miliacei, souche d'origine hindoue;

Erwinia phytophtora, isolée d'une pourriture molle de la racine du poivrier au Mexique;

Pseudomonas cichorii, isolée en Allemagne d'une maladie des endives.

Ces germes ne nous sont pas parvenus sous ces noms. Il a été nécessaire d'en rectifier la taxinomie pour l'adapter aux règles de la systématique adoptée en France (à l'exception de la souche de *Pseudomonas cichorii*).

Le point essentiel était d'avoir la certitude du pouvoir pathogène de ces bactéries pour les plantes. Cette précision nous a été donnée de façon formelle : « Toutes ces bactéries étaient pathogènes pour les plantes et capables de détruire les végétaux en général » [Professeur Starr ([1])].

Méthode expérimentale. — Les inoculations ont été pratiquées par voie péritonéale avec des cultures de 18 à 20 h en eau peptonée ou en eau de levure. Les animaux recevaient 0,5 ml de culture, ils étaient immédiatement isolés en bocaux de verre.

Dans une première expérience les *Microtus orcadensis* sont morts en : 10 h avec la souche de *Pseud. cichorii*, d'*Erw. phytophtora* et de *Xanth. tardicrescens*; en 24 h avec *Phyt. panici miliacei.*

Les animaux présentaient une simple congestion viscérale, on retrouvait les germes dans le sang du cœur, on pouvait les mettre en évidence dans

les frottis de foie et de rate. Certains présentaient des capsules parfaitement visibles sur les frottis d'organes.

Nous avons repris ces expériences sur des souris blanches. Tous les animaux sont restés indifférents à l'exception de ceux qui avaient été inoculés avec la souche d'*Erw. phytophtora* qui furent malades pendant 36 h seulement : inappétence, somnolence, poil hérissé. Puis tout rentra dans l'ordre rapidement.

Nous avons enfin inoculé à des souris des germes isolés de *Microtus* morts de maladie expérimentale. Là encore les souris restèrent indifférentes.

Les germes cultivés en partant du sang du cœur des animaux morts ont été comparés aux souches originelles. Nous n'avons observé aucune modification majeure. Seule la souche d'*Erw. phytophora* primitivement caractérisée par une réaction au rouge de méthyl positive a perdu cette propriété après passage sur l'animal sensible.

Une autre expérience a été effectuée avec une souche de *Xanth. tardicrescens* en culture vieille de trois semaines. Alors que les cultures jeunes tuaient le *Microtus* en 10 h, les cultures anciennes le tuaient en 7 jours. L'autopsie ne révélait là encore aucune lésion spécifique. On notait une simple congestion viscérale.

Discussion et conclusion. — Ces résultats expérimentaux montrent que des bactéries phytopathogènes authentiques isolées de maladies de végétaux peuvent être très virulentes pour certains animaux à sang chaud. Le *Microtus orcadensis* paraît particulièrement réceptif puisqu'il peut mourrir quelques heures après l'inoculation intrapéritonéale de microbes phytopathogènes.

Le fait d'isoler des *Erwinia*, des *Phytobacterium*, des *Xanthomonas*, des *Pseudomonas*, agents habituels de maladies des végétaux chez des animaux, ne doit pas surprendre. Leur rôle en pathologie animale est peut-être plus important qu'on ne le supposait. Il était nié, ou négligé. Il mérite au contraire d'être précisé. De telles bactéries sont fréquentes dans le milieu extérieur, certaines souches peuvent sans doute s'adapter aux animaux au cours d'inoculations accidentelles et acquérir des propriétés pathogènes nouvelles. Il n'est pas interdit de penser à des passages de plantes aux insectes, et des insectes aux animaux, ou d'invoquer d'autres mécanismes de transmission. On rejoint ainsi des opinions soutenues il y a déjà plusieurs années par Ch. Nicolle.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) M. le Professeur Starr de l'Université de Davis (Californie), Section de Phytopathologie a bien voulu nous adresser les souches.

(*École de Médecine, Poitiers.*)

CANCÉROLOGIE. — *Parallélisme entre l'inhibition de la cancérogenèse de métaux et la libération de l'histamine engagée.* Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Le sel monocalcique disodique d'éthylène diamine tétracétique (E. D. T. A.) inhibe par compétition la complexion de l'histamine au glucinium mais laisse intense la complexion de l'histamine au cobalt. Les résultats sont à rapprocher du fait que ce sel est utilisable contre le glucinium mais reste sans effet contre le cobalt.

Dans un travail récent, il est apparu que le sel monocalcique disodique d'éthylène diamine (E. D. T. A.) couramment utilisé pour combattre la cancérogenèse du nickel, combat par compétition la complexion de l'histamine (Hi) par le métal (1). Il importait d'étendre l'étude à d'autres métaux cancérigènes bivalents et, en particulier, au glucinium et au cobalt, ces deux métaux formant avec Hi des complexes caractérisés. Or, le sel E.D.T.A. est utilisé avec succès contre le glucinium mais non contre le cobalt.

La présente Note révèle que la complexion Be-Hi est anéantie en présence de E. D. T. A. quand la complexion Co-Hi demeure intense dans les mêmes conditions.

L'étude a été conduite selon la méthode des variations continues appliquée à l'absorption lumineuse dans l'ultraviolet.

1. *Étude du complexe* Be-Hi. — Le chlorure de glucinium ($BeCl_2$) M/100 mis en présence de Hi de même titre en proportions variables et à volume constant, suivant la méthode de Job, fait apparaître un précipité gélatineux d'hydroxyde qui se solubilise au fur et à mesure que le chélate Be-Hi prend naissance (2). Les courbes 1 et 2 de la figure 1, illustrent le phénomène où le minimum et le maximum marquent les différentes étapes de la réaction. Si l'on introduit dans chacun des mélanges de Job, le sel E. D. T. A. en poudre, une solubilisation partielle de la poudre se produit. L'examen du filtrat révèle que la complexion Be-Hi régresse et s'annule quand la complexion Be-E. D. T. A. s'accomplit (*fig.* 1, courbes 3, 4, 5 et 6). En effet, la densité optique du mélange Be-E. D. T. A. est portée sur l'axe gauche des ordonnées et l'affinité de Be pour E. D. T. A. se traduit par une absorption lumineuse qui s'élève rapidement sur cet axe. Dans les conditions d'épaisseur et de longueurs d'onde qui rendent nulle cette absorption et qui, de ce fait, dissimulent le complexe Be-E. D. T. A., la courbe des variations continues Be-Hi n'indique aucune particularité sensible (courbes 3, *fig.* 1). Prenons une courbe dont l'ordonnée à l'origine est élevée (courbe 5) et partons de l'axe vertical droit sur lequel la densité optique du mélange Hi-E. D. T. A. est portée : le minimum marqué sur la courbe 5 indique la naissance de la réaction Be-E. D. T. A., réaction qui atteindra sur l'axe gauche sa plénitude.

2. *Étude du complexe* Co-Hi. — On rappelle que les systèmes $Co^{++}Hi$ s'oxydent à l'air en phase aqueuse et que le complexe $Co^{++}Hi$ atteint, après trois semaines environ, une stabilité qu'il conserve. Introduisons le

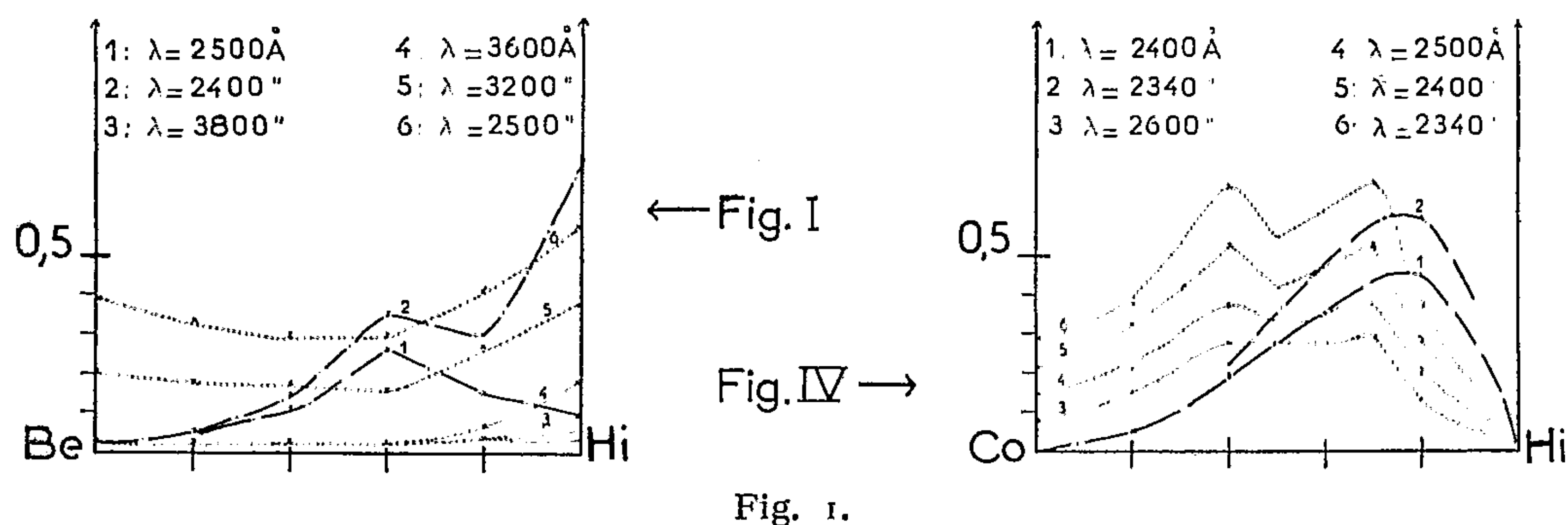


Fig. 1.

Courbes —·— Système (Be Cl_2-Hi) 0,01 M. Age des mélanges hétérogènes : 18 jours. Densité du filtrat observée sous 2 cm d'épaisseur.

Courbes ..... Système (Be Cl_2-Hi) 0,01 M + sel E. D. T. A. Sel introduit dans les mélanges au temps zéro. Age des mélanges hétérogènes : 18 jours. Densité du filtrat observée sous 1 cm d'épaisseur.

Fig. 4.

Courbes —·— Système (Co Cl_2-Hi) 0,01 M. Age des mélanges homogènes : 1 mois. Densité des mélanges observée sous 0,02 cm d'épaisseur.

Courbes ..... Système (Co Cl_2-Hi) 0,01 M + sel E. D. T. A. Sel introduit dans les mélanges âgés de 1 mois. Densité du filtrat observée sous 0,02 cm d'épaisseur.

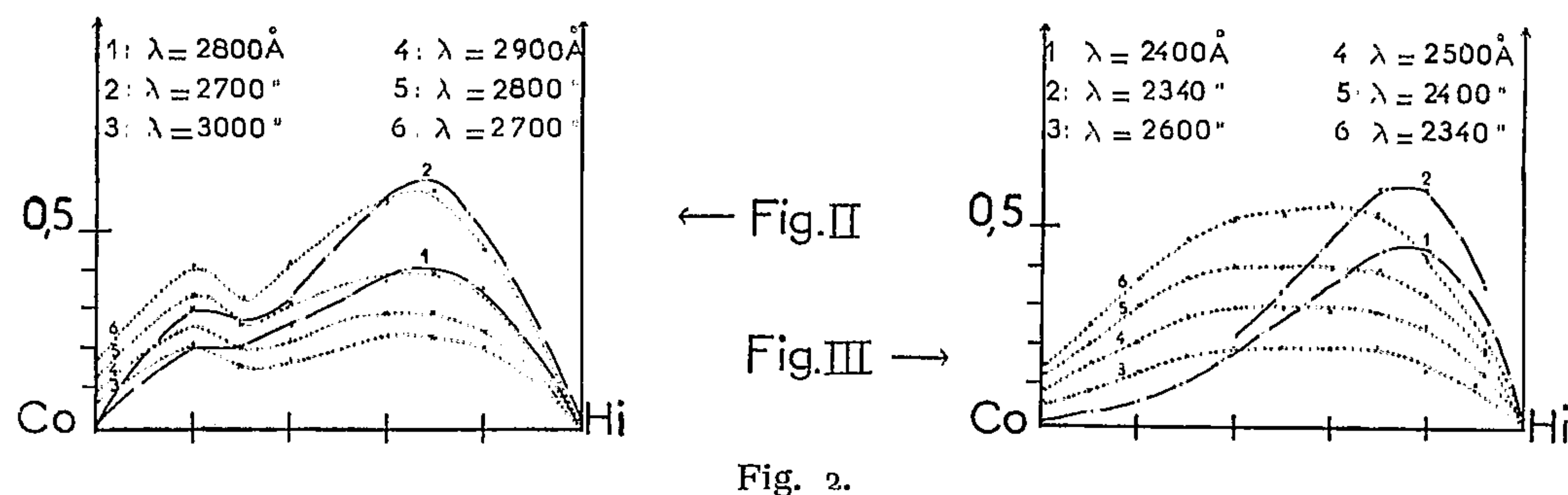


Fig. 2.

Courbes —·— Système [Co $(NO_3)_2$-Hi] 0,005 M. Age des mélanges homogènes : 1 an. Densité des mélanges observée sous 0,1 cm d'épaisseur.

Courbes ..... Système [Co $(NO_3)_2$-Hi] 0,005 M + sel E. D. T. A. Sel introduit dans les mélanges âgés de 1 an. Age des mélanges hétérogènes : 1 mois. Densité du filtrat observée sous 0,1 cm d'épaisseur.

Fig. 3.

Courbes —·— Système (Co Cl_2-Hi) 0,01 M. Age des mélanges homogènes : 1 mois. Densité des mélanges observée sous 0,02 cm d'épaisseur.

Courbes ..... Système (Co Cl_2-Hi) 0,01 M + sel E. D. T. A. Sel introduit dans les mélanges au temps zéro. Age des mélanges hétérogènes : 1 mois. Densité du filtrat observée sous 0,02 cm d'épaisseur.

Fig. 1 à 4. — Variations continues. Densité optique des mélanges de solutions aqueuses équimoléculaires avec et sans le sel E. D. T. A.

sel E. D. T. A. dans les mélanges aqueux Co $(NO_3)_2$-Hi, mélanges anciens, stables, où le complexe Co-Hi préexiste. Examinons, comme précédemment, le filtrat du milieu hétérogène. Cet examen révèle que Hi reste engagée car aucune modification n'apparaît dans l'allure des courbes de la figure 2. L'étude s'étend à des milieux d'un autre âge et d'une autre espèce. Le sel E. D. T. A. est introduit au temps zéro dans les mélanges [Co Cl_2-Hi] M/100. La complexion Co-Hi se maintient encore en présence du sel E. D. T. A. mais semble modifiée dans une certaine mesure. On voit (*fig.* 3) que le maximum s'étale et se déplace légèrement. Il y a lieu de signaler que dans d'autres conditions particulières, le dôme aplati se résout en deux sommets qui permettent de prévoir la formation d'un second composé (*fig.* 4). Un deuxième complexe apparaît aussi il est vrai dans des mélanges Co-Hi ne contenant pas E. D. T. A. (*fig.* 2). Ainsi, la complexion Co-Hi comporte-t-elle vraisemblablement une altération mais la complexion subsiste intense. Le résultat paraît particulièrement saisissant en raison de l'étroite parenté Ni-Co.

Il se vérifie donc que la complexion de Hi est ou n'est pas inhibée selon que la cancérogenèse est ou n'est pas combattue.

Le dosage biologique de Hi dans les différents milieux vient à l'appui de ces expériences. Le travail biologique sera publié dans le détail.

(1) S. Hatem, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2962.
(2) S. Hatem, *Chimia*, 14, 1960, p. 130-133.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national de physique, la délégation française à l'Assemblée générale de l'Union internationale de physique pure et appliquée qui se tiendra à Ottawa, du 7 au 9 septembre 1960, est ainsi composée :

MM. Louis Néel, membre de l'Académie, Georges-Albert Boutry, Pierre Fleury, Pierre Rouard, Marcel Rouault.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1960.
(*Suite et fin.*)

Supp. 124 of *Acta Pœdiatrica*, 1960 : *Free erythrocyte copro- and protoporphyrin a methodological and clinical study*, by Lars Wranne. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

Studies on the ecology, taxonomy and physiology of swedish insect-associated blue stain fungi, especially the genus ceratocystis, by Aino Mathiesen-Käärik. Thèse. Odense, Andelsbogtrykkeriet, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Acta Academiae regiae scientiarum Upsaliensis. 7. Spontaneous and X-ray-induced somatic aberrations in Solanum tuberosum L., by Aage Heiken. Thèse. Stockholm, Almqvist and Wiksell, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

On the excretion and the metabolism of histamine, by Kerstin Lindahl-Kiessling. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Library of theoria, n° 4. *Some problems in logical model-theory*, by Lars Svenonius. Thèse. Lund, CVK Gleerup; Copenhagen, Ejnar Munksgaard, 1960; 1 fasc. 22 cm.

Grafted skin. Observations on innervation and other qualities, by Bengt Pontén. Thèse. Extrait de *Acta chirurgica scandinava. Stockholm, suppl.* 257. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Svensk Botanisk Tidskrift, Band 54, Heft 2, 1960. *Genetical and physiological studies on Collybia velutipes*, by Karin Aschan-Aberg. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 23,5 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Étude des constantes des équilibres isotopiques du deutérium entre l'eau et les hydrures des métalloïdes de la deuxième famille*, par Danièle Marx. Rapport CEA, n° 1382. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Contribution à la théorie à interaction non locale de Heitler-Arnous. Application au calcul du moment magnétique anormal du nucléon, par Yvonne Héno. Thèse. Paris, Masson, 1960; 1 fasc. 22,5 cm.

Pierre Curie, sa vie, son œuvre (Centième anniversaire de sa naissance), par Jacques Nicolle, in *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie, Sciences*, n° 17, 1960. Conférence prononcée devant l'Académie de Rouen le 21 novembre 1959; 1 fasc. 24 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 JUIN 1960.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur ANDRÉ DUPARQUE, *Correspondant de l'Académie*, par M. **PIERRE PRUVOST**. (*)

Avec **ANDRÉ DUPARQUE**, décédé à Lille, le 11 juin 1960, disparaît, dans sa 68e année, le pétrographe français qui, s'étant consacré à l'étude des charbons, nous a révélé le mécanisme de leur dépôt et de leurs transformations au cours des temps géologiques.

Sa carrière s'est entièrement accomplie à Lille, où il est né le 11 octobre 1892. C'est après y avoir obtenu la licence en droit, qu'il vint aux études scientifiques, entra à la Faculté des Sciences en 1919 comme Assistant d'abord (on disait alors Préparateur), puis comme Maître de conférences en 1932 et Professeur titulaire en 1937. En 1950 il m'y succéda à la fois dans la chaire de Géologie et à la Direction de l'Institut de la Houille de l'Université.

Que la houille soit une roche formée aux dépens de substances végétales, personne ne doutait. Mais, il y a 40 ans, à l'époque où André Duparque en aborda l'étude, la nature intime du charbon demeurait enveloppée d'un certain mystère. Cette roche se dérobait alors à nos procédés courants d'investigation. L'analyse chimique n'avait pas encore acquis le doigté suffisant et ignorait encore les méthodes indirectes qui lui eussent permis de dévoiler sans la heurter la structure intime de la houille. Elle était

incapable d'isoler sans les détruire les constituants fragiles dont le charbon est un mélange. Et les méthodes habituelles de la pétrographie avaient échoué devant l'opacité impénétrable de cette roche, quand on tentait d'en scruter la texture par l'examen de lames minces au microscope.

On distinguait bien, depuis 1887, avec Henri Fayol, quatre types de lits de houille, d'après leur éclat mat ou brillant, et Mary Stopes les avait nommés : fusain, clairain, durain et vitrain. Mais on balbutiait sur la nature, l'origine et la structure de ces constituants. Dans ce champ d'incertitudes s'était installée une broussaille de théories séduisantes et contradictoires, où s'acharnaient les moissonneurs de deux écoles opposées, celles de l'origine autochtone et de l'origine allochtone de la houille. Faute d'observations de base, la connaissance du charbon piétinait sans progresser.

A ce moment cependant, une technique nouvelle d'analyse microscopique, conçue depuis une dizaine d'années par Henri Le Chatelier, permettait précisément d'explorer les corps opaques que sont les métaux, par l'examen en lumière réfléchie de leur surface préalablement polie. Notre regretté confrère Charles Barrois, qui cherchait un champ de travail pour son élève André Duparque, eut le grand mérite de faire à cette méthode un large crédit, après qu'en 1923, C. A. Seyler eut tenté pour le charbon un premier essai dans cette voie. Le Laboratoire de Géologie de Lille, que Ch. Barrois avait équipé pour étudier les gisements charbonniers, fut doté du matériel métallographique nécessaire et André Duparque, après un patient apprentissage dans des laboratoires spécialisés, en particulier, ceux créés par Léon Guillet pour les recherches métallographiques, s'employa à appliquer la méthode de Le Chatelier au charbon.

Ceci exigeait une mise au point délicate, car la houille ne se laisse point polir comme un métal. Un poli parfait, facile à obtenir, y fait disparaître toute trace de structure. L'attaque chimique de la surface polie, utilisée pour les métaux, provoque, dans une substance aussi altérable, des structures artificielles. Enfin, il fallait éviter les stries parasites que les abrasifs les plus fins laissaient sur une matière aussi tendre.

André Duparque, après de longs tâtonnements, a résolu cette triple difficulté par un procédé ingénieux : pour obtenir le polissage « en bas relief » faisant apparaître en lumière réfléchie les corps figurés de la houille, il proposa d'utiliser l'action abrasive de la poussière du charbon lui-même. Mais il faut surveiller l'opération, afin d'éviter qu'un poli spéculaire trop parfait n'abolisse les contours des éléments constituants.

Cette méthode « d'auto-usure sélective » donne la garantie de ne faire apparaître que la structure authentique du charbon. C'est elle que, patiemment, en l'espace de 15 années, A. Duparque a préconisée, mise au point et appliquée. De 1924 à 1940, une centaine d'articles publiés par la Société géologique du Nord, la Société géologique de France, la Société de l'Industrie minérale ont consigné les résultats qu'il obtenait.

Dans la suite il a porté ses investigations ou guidé les travaux de nombreux élèves français et étrangers sur tous nos bassins houillers, puis sur un très grand nombre de charbons européens et même sur les houilles d'Asie et d'Afrique. Mais son gros œuvre est le Mémoire, paru en 1934, sur la *Structure microscopique des charbons du bassin houiller du Nord et du Pas-de-Calais*, que publia la Société géologique du Nord. Il comporte un atlas de 330 remarquables microphotographies, qui, avec le texte explicatif, offre à la méditation du lecteur une extraordinaire richesse de documentation. Et ces observations ont orienté et modifié les idées courantes sur la façon dont les charbons se sont formés.

Alors qu'on les avait comparés à la tourbe de nos plateaux humides, où les végétaux s'accumulent à l'endroit même où ils ont vécu, édifiant sur place la couche de combustible, l'étude microscopique a démontré qu'il s'agit d'un sédiment végétal, finement classé par les eaux au cours d'un transport de leurs débris dans un bassin de décantation. Sur la longue controverse qui opposait les tenants de la théorie de l'autochtonie, à ceux qui, avec Henri Fayol, avaient dit que la houille était une alluvion végétale (théorie des deltas ou de l'allochtonie), M. Duparque a projeté la lumière que seules pouvaient donner des observations incontestables.

Nous savons maintenant que la nature, dont les procédés sont moins simples que ce que nous imaginons *a priori*, a utilisé pour élaborer le charbon, d'une part, une forêt bien autochtone, dont les sols de végétation fossiles apportent la preuve qu'elle a occupé les lieux à un moment donné; mais, d'autre part, cette forêt a été détruite par une inondation qui en a dispersé les débris sur la vaste étendue d'une lagune, loin des lieux où les arbres ont vécu. La couche de houille est le résultat de cette double opération. L'envahissement par la couverture végétale, puis sa destruction par submersion, sont des phénomènes alternatifs qui se sont répétés autant de fois qu'il y a de veines de charbon dans un bassin houiller.

Analysant la nature des débris végétaux, A. Duparque a distingué deux types de charbons fossiles. Les uns sont formés de morceaux de bois et de sclérenchyme, il les a appelés les *houilles ligno-cellulosiques*; les autres sont faits des minces cuticules des feuilles ou des spores des végétaux houillers et il les a appelés les *houilles de cutine*. Toutes ces épaves sont disposées en fines stratifications, baignées dans une gelée d'apparence amorphe aux grossissements du microscope optique, qui est le vitrain, produit de la liquéfaction des autres substances végétales plus fermentescibles.

Mais une même couche de houille passe latéralement du premier type à l'autre et A. Duparque, partant de cette idée que les feuilles et les pollens ont dû flotter plus longtemps, donc plus loin, que les débris ligneux, en a déduit que les charbons ligno-cellulosiques se formaient près du rivage

de la lagune, les houilles de cutine plus au large. Ainsi, l'étude de leur répartition lui permit de reconstituer les contours du bassin de dépôt originel. De la pétrographie pure, il en arrivait à la reconstitution du paysage disparu.

D'autre part, il existe une dépendance étroite entre les caractères pétrographiques du charbon et sa composition chimique, par conséquent ses qualités commerciales : les houilles flambantes, contenant plus de 26 % de matières volatiles, sont précisément des houilles de cutine, tandis que les charbons à coke correspondent aux houilles ligno-cellulosiques : leur pyrogénation fournit beaucoup de phénols, corps de structure chimique apparentée à la lignine, et la qualité d'un coke est fonction d'un mélange convenable de vitrain, qui lui confère son pouvoir agglutinant, et de fusain auquel il devra sa porosité.

Ainsi, par ses patientes études, A. Duparque a pu faire d'une seule pierre deux coups : il a fourni aux géologues des données précises leur permettant de mieux comprendre la genèse des gisements houillers et aux techniciens, des applications inattendues de la pétrographie à la mise en valeur des charbons et de leurs sous-produits. Et si, par exemple, à l'heure actuelle, la production du coke métallurgique en France parvient à se libérer de plus en plus de l'importation de charbons à coke étrangers, en augmentant le pouvoir cokéfiant des charbons de Lorraine au moyen de mélanges judicieusement étudiés, le point de départ de cette libération de notre pays sur le plan économique est notre meilleure connaissance des constituants de la houille, due aux travaux de A. Duparque.

Notre Académie a souligné ce succès, d'abord en décernant son Prix H. Wilde (1934) au savant lillois, puis en l'élisant Correspondant pour sa Section de Géologie en 1957.

André Duparque, homme paisible, délicat et foncièrement bon, mais qui s'était donné exclusivement, avec une inflexible discipline, à sa recherche et à sa tâche enseignante, avait trouvé l'épouse compréhensive qui s'ingéniait à créer autour de lui, avec un grand esprit de sacrifice, l'ambiance favorable aux exigences du savant. Il avait vu disparaître, il y a quelques mois, cette compagne idéale, et il n'a pu survivre à cette détresse.

La science française et notre Académie perdent en lui un savant dont la renommée demeurera grande chez nous et à l'étranger, pour avoir fait franchir une étape décisive à nos idées sur la genèse et la nature des charbons. De plus il nous a dotés des bases solides sur lesquelles la route est désormais ouverte et tracée pour une investigation plus pénétrante encore, au moyen des techniques nouvelles.

(*) Séance du 20 juin 1960.

CORRESPONDANCE,
OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **John Hasbrouck Van Vleck**, élu Correspondant pour la Section de Physique, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. **André Lallemand** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Astronomie, par la mort de M. *Georges Darmois*.

L'Académie est informée de la création, à la Faculté des sciences de l'Université d'Aix-Marseille, d'un **Institut de mécanique statistique de la turbulence.**

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *Sur les sentiers de la science*, édité par la Maison Albin Michel dans la collection *Les savants et le monde*, dirigée par M. André George. Cet Ouvrage contient des notices académiques, des discours, des conférences et des articles publiés depuis une dizaine d'année.

M. **Jacques Bourcart** présente trois Cartes, dont deux rédigées par lui, de la topographie sous-marine de la Méditerranée au 1/200 000e environ, entre le Rhône et Gênes. La troisième, dressée sous sa direction, est un essai de carte au 1/1 000 000e de la topographie profonde de l'ensemble de la Méditerranée occidentale.

M. **Hans Stille** adresse en hommage un Ouvrage intitulé : *Geotektonisches Symposium zu Ehren von Hans Stille*, herausgegeben von Franz Lotze, et une collection de tirages à part de ses travaux de géologie.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Jacques Bourcart** :

Gilbert Boillot. *La répartition des fonds sous-marins au large de Roscoff (Finistère)*, avec une *Carte de la répartition des fonds sédimentaires et rocheux au large de Roscoff*, au 1/45 260e environ.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Radiolyse des solutions aqueuses de plutonium*, par Monique Pagès, née Flon (Thèse, Paris).

2° Academia nacional de ciencias (Cordoba, Argentina). *Homenaje a Alexander von Humboldt en el centenario de su muerte.*

3° E. Scott Barr. *Anniversaries in 1960 of interest to physicists.*

4° *Die Rudimentation. Eine monographische Studie,* von Ingo Krumbiegel.

5° Moscow Society of natural history. Section of the history of natural sciences. *Annals of biology* (*Annaly biologii*), vol. I (To the memory of Charles Darwin) (en langue russe).

6° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Astronomitcheskiï sovet. *Izvestija komissii po fizike planet,* Vypusk 1.

7° Poznanskie towarzystwo przyjaciol nauk (Société des amis des sciences de Poznan). Wydzial nauk technicznych. *Prace komisji nauk podstawowych stosowanych.* Tom 1, zeszyt 1. (*Travaux de la section des sciences fondamentales appliquées*).

8° National Academy of sciences (Washington). National research Council. *IGY world data center A. Rockets and Satellites.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Surpression dans le cas d'une cheminée d'équilibre recevant un débit d'apport au-dessus de l'étranglement.* Note de (*) MM. **Léopold Escande** et **Jean Claria.**

1. Dans un travail antérieur ([1]), nous avons étudié une cheminée d'équilibre à étranglement pouvant recevoir directement, au-dessus de celui-ci. un débit d'apport $Q_a = q_a Q_0$, le débit total des turbines étant Q_0.

Considérant une fermeture totale instantanée du débit Q_0, nous avons envisagé deux cas, selon que le débit d'apport existe ou non.

Nous avons montré que la plus forte pression initiale correspond au second cas (apport nul) avec la valeur $y''_0 = r_0 - p_0$ cependant que la montée maximale, de cote z'_m, correspond au premier (apport q_a) et nous avons défini l'étranglement optimal par la condition

$$y''_0 = r_0 - p_0 = z'_m.$$

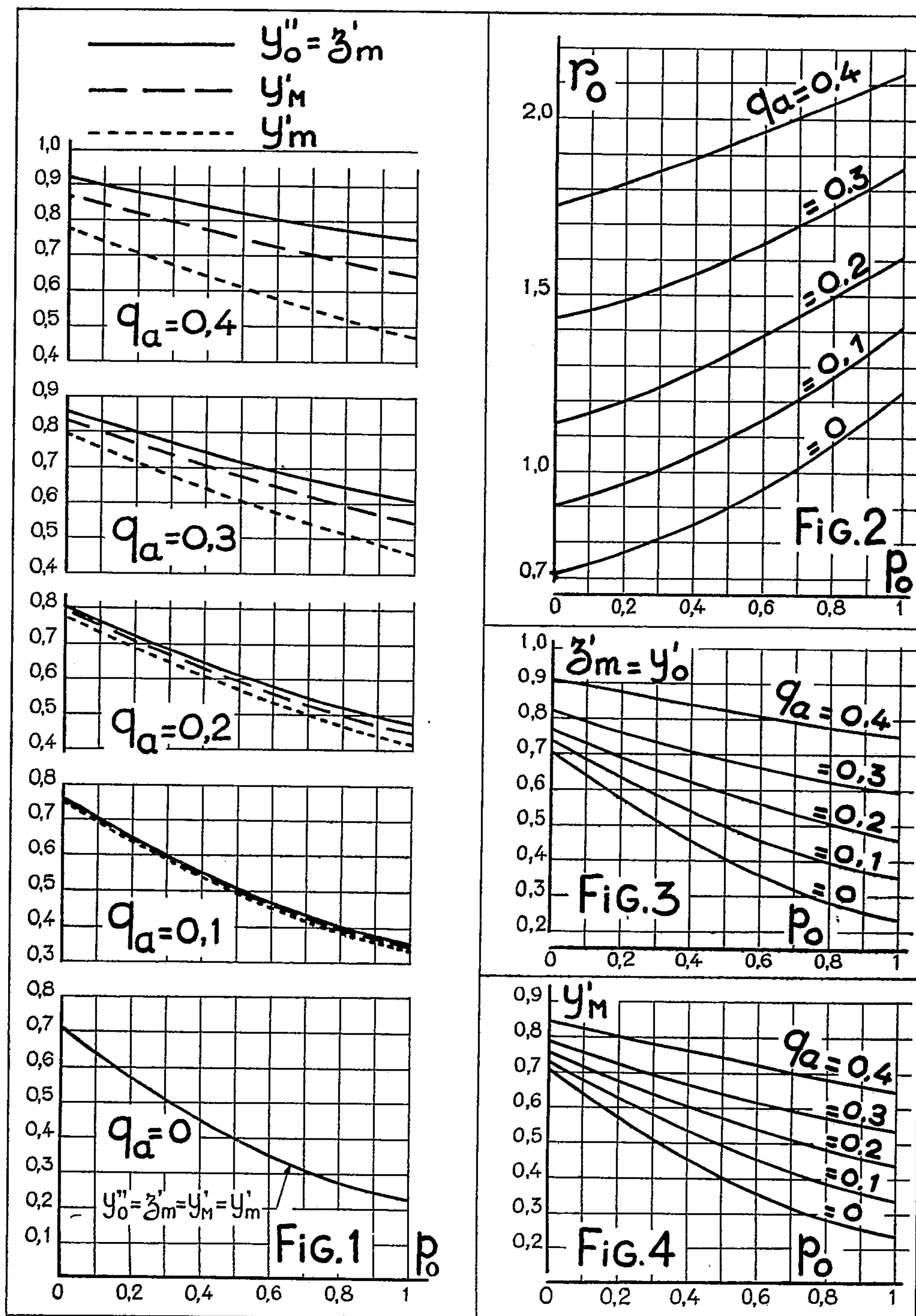
Cette définition présente un caractère un peu arbitraire du fait que la pression maximale y'_M n'est pas égale à z'_m, du fait du débit d'apport qui réduit la surpression à $y'_m = z'_m - r_0 q_a^2$ à l'instant où le plan d'eau atteint la cote z'_m.

Pour analyser de plus près le phénomène, nous avons étudié comment varie la surpression y', au cours de la montée du plan d'eau, afin de comparer les valeurs de y'_m, y'_M et $z'_m = y''_0$ en nous *limitant aux valeurs de q_a intéressantes pour la pratique, c'est-à-dire pour* $q_a \leq 0{,}40$.

Sur la figure 1, on voit les courbes donnant y'_m, y'_M et $y''_0 = z'_m$ en fonction de p_0, pour les cinq valeurs de q_a : 0, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4.

On voit que $y''_0 = z'_m$ est toujours supérieur à y'_M et que l'écart demeure assez faible pour avoir une influence négligeable dans les applications. Pour mieux préciser ce dernier point, prenons l'écart le plus fort relatif à $q_a = 0{,}40$; $p_0 = 1$; cet écart $z'_m - y'_M$, sensiblement égal à 0,1 correspond, avec $Z_* = 10$ m, à 1 m d'eau alors que la pression maximale sur le canal d'amenée, supposé à 10 m en contre-bas du niveau statique, est alors de 16,40 m.

On voit donc que la définition donnée pour l'étranglement optimal est rationnelle, pour les valeurs pratiques de q_a, inférieures à 0,40, la pression initiale la plus forte $y''_0 = r_0 - p_0 = z'_m$ étant très légèrement supérieure au maximum relatif y'_M atteint au cours de l'oscillation.



2. Il peut être intéressant de considérer également le cas où la fermeture complète instantanée avec débit d'apport nul ne doit pas être envisagé.

Dans une telle circonstance, par analogie avec l'étude précédente, nous sommes conduit à définir l'étranglement optimal à la fermeture comme celui qui donne une surpression initiale y'_0 égale à la montée maxi-

male z'_m du plan d'eau :

$$y'_0 = r_0 [q_a^2 + (1 - q_a)^2] - p_0 (1 - q_a)^2 = z'_m.$$

Pour les valeurs de q_a comprises entre 0 et 0,40 et pour les valeurs de p_0 comprises entre 0 et 1, nous avons cherché, par tâtonnements, l'étranglement optimal r_0 ainsi défini.

Nous avons étudié, simultanément, les variations de la surpression y' et mis en évidence les maximums relatifs y'_M.

Les abaques des figures 2, 3 et 4 donnent, en fonction de p_0 et de q_a les valeurs de l'étranglement optimal r_0, de $z'_m = y'_0$ et de y'_M.

On voit que z'_m demeure toujours supérieur à y'_M, avec un écart assez faible pour que la définition adoptée se trouve justifiée.

(*) Séance du 20 juin 1960.
(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 701.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Nouvelle formalisation du calcul propositionnel bivalent dont les foncteurs primitifs forment un ensemble qui constitue son propre dual.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'objet de cette Note est de formaliser le calcul propositionnel bivalent ayant comme foncteurs primitifs [1] H, *t*, *f* de telle sorte que la négation du dual de chaque axiome et la duale de chaque règle de déduction soient facilement dérivables dans la formalisation. Ainsi que l'a signalé Church [2], la formalisation correspondante trouvée par l'auteur [3] pour le système ayant comme foncteurs primitifs la disjonction conditionnée, *t* et *f* prêtait à certaines objections; celles-ci, pourtant, ne s'appliquent pas à la formalisation qui nous occupe. Nous nous servons de quatre schémas d'axiomes et d'une seule règle primitive de déduction.

1. CNHNPNQNRHRQP, 3. HCHRQSHRPSCPQCHRSPHRSQ,
2. CHPQRNHNPNQNR, 4. HCCNQNPQPCQP,
5. P, HRPQ ⊢ Q.

Théorème 1. — *La négation du dual de chaque schéma d'axiomes est dérivable dans la formalisation.*

De 5, 3, 1, 2, 4 on tire successivement

6. P. CPQ ⊢ Q, 8. CHPQRHRQP, 10. *t*,
7. CPQ, CQR ⊢ CPR, 9. P, HQPR ⊢ Q, 11. P ⊢ CQP.

De 3, 5, 9, 7, 8, 10, 11, 4, 6 on tire successivement

12. CPQ ⊢ CHRSPHRSQ, 16. CPCQP,
13. CPQ ⊢ CHRQSHRPS, 17. CPCCNQNPQ,
14. CPQ ⊢ CHPRSHQRS, 18. CPCNPQ,
15. CP*t*, 19. CPC*f*Q.

De 12, 13, 14 on tire la règle de la substitutivité de l'équivalence (20). De 18, 19, 6, 11, 10, 17, 20, 1, 2, 8, 7 on a successivement

21. CPNNP, 25. N*f*, 29. CNNPP,
22. C*f*P, 26. C*t*N*f*, 30. CNHPQRHNRNQNP,
23. CN*ft*, 27. CN*tf*, 31. CHNPNQNRNHPQR,
24. C*f*N*t*, 28. CCNPN*t*P, 32. CHNRNQNPNHPQR.

Le théorème s'ensuit aussitôt de 31, 32, 20, 23, 24, 26, 27.

THÉORÈME 2. — *La règle*

33. NP, NHQPR ⊢ NQ

est dérivable dans la formalisation.

De 30, 6, 5 on a

NP, NHQPR ⊢ NP, HNRNPNQ ⊢ NQ.

THÉORÈME 3. — *La formalisation est saturée.*

De 11, 14, 6, 18, 20, 21, 29, 8, 31, 21 on tire successivement

34. P, CQR ⊢ HPQR,
35. P, R ⊢ HPQR,
36. NQ ⊢ CQR,
37. P, NQ ⊢ HPQR.
38. NQ, R ⊢ HPQR,
39. NP, NR ⊢ NHPQR,
40. NP, Q ⊢ NHPQR,
41. Q, NR ⊢ NHPQR.

De 16, 13, 6, 14, 24, 27, 20, 21, 29, 31, 3, 4, 25, 11, 8, 15, 17, 41, 7, 18 on a successivement

42. NCPQ ⊢ NQ,
43. NP, HPQR ⊢ H*f*QR,
44. NP, HPQR ⊢ HN*t*NNQNNR,
45. NP, HPQR ⊢ NCNQNR,
46. NP, HPQR ⊢ R,
47. NCHRQSHRPS ⊢ CHRSPHRSQ,
48. HCCNPN*f*P*f*NP,
49. CNPN*f*,
50. CCPQCNQNP,
51. CCNQNPCPQ,
52. CPCCPQQ,
53. HP*f*NP,
54. NHP*t*NP,
55. P, NQ ⊢ NCPQ,
56. NCHP*f*NPHP*t*NP,
57. CHPNP*t*HPNP*f*,
58. CCNPPH*f*NPP,
59. CNPP ⊢ P,
60. CSP, CSHRPQ ⊢ CSHRSQ,
61. CSP, CSHRPQ ⊢ CSCSQ,
62. CNSCSQ,
63. CPQ, CNPQ ⊢ CNQQ,
64. CPQ, CNPQ ⊢ Q,
65. CSP, CSHRPQ ⊢ CSQ.

De 65, 11, 21, 29 on tire de la manière courante (4) le théorème de déduction suivant :

Si $P_1, \ldots, P_n \vdash Q$ *alors* $P_1, \ldots, P_{n-1} \vdash CP_nQ$ ($n = 0, 1, \ldots$).

Le théorème de saturation s'ensuit maintenant de la manière courante (5) au moyen de 10, 25, 35, 37, 38, 39, 40, 41, 64.

THÉORÈME 4. — *Les schémas d'axiomes sont indépendants.*

Si l'on interprète HPQR, *f* comme CQR, *t* respectivement, tout exemple de 2, 3, 4 et de leurs conséquences est une tautologie, mais certains exemples de 1 ne le sont pas. Donc 1 est indépendant. On démontre, de façon semblable, l'indépendance de 2 en interprétant HPQR comme CQKPR, et celle de 4 en interprétant HPQR, *f* comme EQKPR, *t* respectivement.

Pour démontrer l'indépendance de 3 il nous faut un tableau à trois valeurs. Nous nous servons des valeurs 0, 1/2, 1 dont seule 1 est désignée et nous attribuons à *t*, *f*, HPQR les valeurs 1, 0, $\max(0, \min(1, x - y + z))$ respectivement, où x, y, z sont les valeurs de P, Q, R respectivement.

Notons, pour conclure, que si l'on remplace (6) 4 par

4*a* HCQPPCCNQNPQ,

les schémas d'axiomes demeurent indépendants. Pour l'établir il suffit de modifier, d'une façon fort simple, les démonstrations données ci-dessus, sauf dans le cas de 1. Pour ce dernier schéma d'axiomes nous interprétons HPQR comme EQR et nous notons que tout exemple de 2, 3, 4 *a* et de leurs conséquences est une formule de valeur constante et que certains exemples de 1 ne le sont pas.

(*) Séance du 8 juin 1960.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4089.
(2) *J. Symbol. Log.*, 19, 1954, p. 295.
(3) *Math. Ann.*, 127, 1954, p. 255.
(4) *Voir*, par exemple, S. C. KLEENE, *Introduction to Meta-Mathematics* (Amsterdam, 1952), p. 90.
(5) *Voir*, par exemple, *J. Symbol. Log.*, 14, 1949, p. 42.
(6) On démontre facilement que la formalisation qui en résulte est saturée.

THÉORIE ANALYTIQUE DES NOMBRES. — *Sommes de Gauss et séries singulières de Hardy pour les cubes.* Note (*) de M. **Pierre Barrucand**, transmise par M. Henri Villat.

Soient p et p' des nombres premiers respectivement $\equiv 1$ et $2 \pmod 3$, $4p = L^2 + 27M^2$, $M > 0$ et $L \equiv 1 \pmod 3$. Notons par $(h/p)_3$ un caractère cubique *modulo* p, dont la valeur sera déterminée par une convention indiquée par Kummer ([1]). Nous pouvons alors répartir les nombres h, premiers avec p en trois classes A, B, C selon la valeur de $(h/p)_3$ et

$$S_{h,p} = \sum_{\nu=0}^{p-1} e^{\frac{2\pi i h \nu^3}{p}} = z_a,\ z_b,\ z_c \qquad \text{selon que } h \in A,\ B,\ C.$$

z_a, z_b, z_c sont racines de $z^3 - 3pz - pL$ et

$$\left(\frac{h\in A}{p}\right)_3 = 1, \qquad \left(\frac{h\in B}{p}\right)_3 = \exp\frac{2\pi i}{3}, \qquad \left(\frac{h\in C}{p}\right)_3 = \exp\left(\frac{4\pi i}{3}\right).$$

Posons

$$z_{a,b,c} = |\sqrt{p}|\, e^{i\omega_{a,b,c}} + |\sqrt{p}|\, e^{-i\omega_{a,b,c}} = |\sqrt{p}|\,(\tau_{a,b,c} + \bar{\tau}_{a,b,c}).$$

Kummer a montré que

$$\omega_b = \omega_a + \frac{2\pi}{3}, \qquad \omega_c = \omega_a + \frac{4\pi}{3},$$

donc si $S_{h,p} = |\sqrt{p}|\,(\tau_h + \bar{\tau}_h)$;

$$\tau_h = \tau_a\left(\frac{h}{p}\right)_3 \qquad \text{et} \qquad 3\omega_a = 3\omega_b = \operatorname{arctg}\frac{3\sqrt{3}M}{L}.$$

De la relation ([1]) $\displaystyle\sum_{h\in A,B,C}^{h<p} e^{2\pi i h/p} = -(1/3) + (1/3)\, z_{a,b,c} = y_{a,b,c}$, nous déduirons

$$\sum_{h\in A,B,C}^{h<p} e^{\frac{2\pi i n h}{p}} = y_{a,b,c} \quad \text{si } n\in A, \qquad \sum_{h\in A,B,C}^{h<p} e^{\frac{2\pi i n h}{p}} = y_{b,c,a} \quad \text{si } n\in B,$$

$$\sum_{h\in A,B,C}^{h<p} e^{\frac{2\pi i n h}{p}} = y_{c,a,b} \quad \text{si } n\in C.$$

Soit $f(x)$ une fonction quelconque et

$$z_a^\nu f(z_a) + z_b^\nu f(z_b) + z_c^\nu f(z_c) = 3F_\nu;$$

$$(z_b - z_c)f(z_a) + (z_c - z_a)f(z_b) + (z_a - z_b)f(z_c) = 3G.$$

Définissons

$$\varepsilon(n,p) = \varepsilon(n) = \text{P. R.}\left(\frac{n}{p}\right)_3,$$

$$\varepsilon'(n,p) = \varepsilon'(n) = 3^{-\frac{1}{2}}\,\text{P. Im.}\left(\frac{n}{p}\right)_3 = \pm\frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad 0.$$

Nous aurons

$$(1)\qquad A=\sum_{h=1}^{p-1} f(S_{h,p})\,e^{-\frac{2\pi i n h}{p}}=-F_0+\varepsilon(n)F_1+\varepsilon'(n)G \quad \text{si} \quad p \nmid n,$$

$$(2)\qquad A=(p-1)F_0 \quad \text{si} \quad p \mid n.$$

Mais [1] $3M(z_b-z_c)=4p+Lz_a-2z_a^2$, donc

$$(3)\qquad 3MG=LF_1+4pF_0-2F_2.$$

Si $z_a^\nu+z_b^\nu+z_c^\nu=3\,\varphi_\nu$, on a

$$(4)\qquad B(\nu,p,n)=\sum_{n=1}^{p-1} S_{h,p}^\nu\,e^{-\frac{2\pi i n h}{p}}=-\varphi_\nu+\varepsilon(n)\varphi_{\nu+1}+\frac{\varepsilon'(n)}{3M}(4p\varphi_\nu+L\varphi_{\nu+1}-2\varphi_{\nu+2});\quad p\nmid n,$$

$$(5)\qquad B(\nu,p,n)=(p-1)\varphi_\nu;\quad p\mid n.$$

Considérons maintenant la série singulière de Hardy et Littlewood [2] :

$$(6)\qquad \mathfrak{S}_\nu(n)=\sum_{q=1}^{\infty}\frac{B(\nu,q,n)}{q^\nu}=\chi(\nu,3,n)\prod_{p}\chi(\nu,p,n)\prod_{p'}\chi(\nu,p',n),$$

avec

$$(7)\qquad \chi(\nu,q,n)=\sum_{\alpha=0}^{\infty}\frac{B(\nu,q^\alpha,n)}{q^{\nu\alpha}},$$

les sommes $B(\nu, q, n)$ étant calculées sur h premier avec q. Hardy et Littlewood ont fourni [2] des formules permettant le calcul des B et des χ, sauf si $q=p$ ou si $q=3^\alpha$ et dans le premier de ces cas on utilisera nos formules (4) et (5) selon que $p\nmid n$ ou $p\mid n$.

Observons que $B(\nu, p', n)$, $B(\nu, p'^\alpha, n)$ et $B(\nu, p^\alpha, n)$ sont identiquement nuls si $p\nmid n$, $p'\nmid n$ et $\alpha>1$. Nous mettrons la formule (6) sous la forme

$$(8)\qquad \mathfrak{S}_\nu(n)=\chi(\nu,3,n)\,\lambda(\nu,n,\nu)\,T(\nu,n),\qquad \text{avec}\quad T(\nu,n)=\prod_{p\mid n}\chi(\nu,p,n)\prod_{p'\mid n}\chi(\nu,p',n)$$

et

$$(9)\qquad \lambda(\nu,n,s)=\prod_{p\nmid n}\left[1-\frac{\varphi_\nu}{p^s}+\frac{\varepsilon(n)}{p^s}\varphi_{\nu+1}+\frac{\varepsilon'(n)}{3Mp^s}(4p\varphi_\nu+L\varphi_{\nu+1}-2\varphi_{\nu+2})\right].$$

Si n est un cube les formules se simplifient considérablement.

Le calcul de $T(\nu, n)$ se fera aisément: si : $n=3^r p_1^{a_1} p_2^{a_2} p_3^{a_3}\ldots p_1'^{b_1} p_2'^{b_2} p_3'^{b_3}\ldots$, on a

$$T(\nu,n)=D(\nu,n)\,D'(\nu,n)$$

et $D(\nu, n)$ est une fonction multiplicative : $D(\nu,n)=D(p_1^{a_1})\,D(p_2^{a_2})\ldots D(p_1'^{b_1})\ldots$ quant à $D'(\nu, n)$ il n'est $\neq 1$ que pour $a_n\equiv 0 \pmod 3$.

Le calcul de $\chi(\nu, 3, n)$ pourra s'effectuer par des règles analogues à (4) et (5) que faute de place nous ne préciserons pas.

On sait que si $\nu \geqq 5$ et $(1 + 2\,\Sigma\, x^{n^3})^\nu = \Sigma\, r(\nu, n)\, x^n$, on a

$$(10) \qquad r(\nu, n) \sim \frac{\left[2\,\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)\right]^\nu}{\Gamma\left(\frac{\nu}{3}\right)}\, n^{\frac{\nu-3}{3}}\, \mathfrak{S}_\nu(n).$$

Nos formules permettent le calcul de $\mathfrak{S}_\nu(n)$ et montrent le rôle des produits infinis $\lambda\,(\nu, n, s)$, extensions des fonctions $L^{-1}(s, \chi)$ de la théorie de la somme d'un nombre *impair* de carrés. Il est sans doute assez facile de sommer ainsi les séries singulières par les puissances 4 et 6 mais autrement la complexité semble très grande. Enfin on remarquera que la série singulière $\mathfrak{S}_\nu(n)$ conserve les mêmes propriétés si l'on considère ν fractionnaire à dénominateur impair mais la validité de (10) reste à démontrer.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) E. E. KUMMER, *J. Math.* (*Crelle*), 32, 1846, p. 341-359.

(2) G. H. HARDY et J. L. LITTLEWOOD, *Math.*, Z. 9, 1921, p. 14; *Voir* aussi *Gotting. Nachr.*, 1920, p. 33-54.

THÉORIE DES GRAPHES. — *Généralisations du théorème de Menger.* Note (*) de M. **Gábor Dirac**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Les graphes considérés ici peuvent avoir des boucles, des arêtes multiples et peuvent être infinis. Les chaînes considérées sont toujours élémentaires.

Soit G un graphe, et soient $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ deux sous-ensembles de sommets disjoints et non vides. Une chaîne C d'extrémités y et y' est appelée une *chaîne entre* $\mathcal{A}$ *et* $\mathcal{B}$ — ou simplement une $(\mathcal{A})$ $(\mathcal{B})$*-chaîne* — si $y \in \mathcal{A}$ et $y' \in \mathcal{B}$ (ou $y \in \mathcal{B}$ et $y' \in \mathcal{A}$), et si $C \cap (\mathcal{A} \cup \mathcal{B}) = \{ y, y' \}$. On dit qu'une configuration J, formée de sommets et d'arêtes de G, *sépare* $\mathcal{A}$ *et* $\mathcal{B}$ *dans* G si G possède une $(\mathcal{A})$ $(\mathcal{B})$-chaîne, si $\mathcal{A} \not\subseteq J$ et $\mathcal{B} \not\subseteq J$, et si $G - J$ ne possède pas une $(\mathcal{A})$ $(\mathcal{B})$-chaîne.

Le théorème bien connu de Menger [1] sera généralisé des deux façons suivantes :

Théorème I. — *Soit k un entier fini, et si $|\mathcal{A}| = \alpha < k$, soient $a_1, \ldots, a_\alpha$ les sommets de $\mathcal{A}$ et $\mu(a)$ une fonction sur $\mathcal{A}$ à valeurs entières telle que*

$$1 \leq \mu(a_p) \leq k - \alpha + 1 \quad \text{pour} \quad p = 1, \ldots, \alpha,$$
$$\mu(a_1) + \ldots + \mu(a_\alpha) = k.$$

Si $|\mathcal{B}| = \beta < k$, soient $b_1, \ldots, b_\beta$ les sommets de $\mathcal{B}$ et $\nu(b)$ une fonction sur $\mathcal{B}$ à valeurs entières telle que

$$1 \leq \nu(b_q) \leq k - \beta + 1 \quad \text{pour} \quad q = 1, \ldots, \beta,$$
$$\nu(b_1) + \ldots + \nu(b_\beta) = k.$$

Supposons que $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ ne soient pas séparés dans G *par aucune configuration de sommets de* $G - \mathcal{S}$ $(\mathcal{S} \subseteq \mathcal{A} \cup \mathcal{B})$ *et d'arêtes de* G, *avec moins de k éléments en tout; alors* G *contient k différentes $(\mathcal{A})$ $(\mathcal{B})$-chaînes $C_1, \ldots, C_k$, telles que*

$$C_i \cap C_j \subseteq \mathcal{A} \cup \mathcal{B} \quad (1 \leq i < j \leq k); \tag{1}$$

en outre, si $\mathcal{S} \subseteq \mathcal{B}$, telles que

$$\begin{cases} \text{si } \alpha \geq k, \ C_i \cap C_j \subseteq \mathcal{B} \quad (1 \leq i < j \leq k), \\ \textit{si } \alpha < k, \ a_p \textit{ est l'extrémité de } \mu(a_p) \textit{ des chaînes } C_1, \ldots, C_k \ (p \leq \alpha); \end{cases} \tag{2}$$

en outre, si $\mathcal{S} = \emptyset$, telles que

$$\begin{cases} \text{si } \beta \geq k, \ C_i \cap C_j \subseteq \mathcal{A} \quad (1 \leq i < j \leq k), \\ \textit{si } \beta < k, \ b_q \textit{ est l'extrémité de } \nu(b_q) \textit{ des chaînes } C_1, \ldots, C_k \ (q \leq \beta). \end{cases} \tag{3}$$

Supposons $\mathcal{S} \subseteq \mathcal{A} \cup \mathcal{B}$; soit G' le graphe déduit de G en plaçant un nouveau sommet sur chaque arête allant de $\mathcal{A}$ à $\mathcal{B}$. Au graphe $G' - (\mathcal{A} \cup \mathcal{B})$ ajoutons deux nouveaux sommets a et b et joignons a (resp. b) aux sommets de $G' - (\mathcal{A} \cup \mathcal{B})$ qui sont adjacents à $\mathcal{A}$ (resp. $\mathcal{B}$) dans G'. D'après

Menger le nouveau graphe contient k différentes (a) (b)-chaînes.... D'où (1).

Supposons $\mathcal{S} \subseteq \mathcal{B}$. Si $\alpha \geq k$, soit G^c le graphe déduit de G par adjonction d'un nouveau sommet c qu'on joint à chaque sommet de $\mathcal{A}$. D'après (1), G^c contient k différentes (a) $(\mathcal{B})$-chaînes.... Si $\alpha < k$, soit G' défini comme précédemment. Pour $p = 1, \ldots, \alpha$ on remplace a_p dans G' par $\mu(a_p)$ nouveaux sommets, qu'on joint aux voisins dans G' de a_p, ainsi qu'à un nouveau sommet d. On obtient (2) en appliquant (1) à ce nouveau graphe.

Suposons $\mathcal{S} = \emptyset$; en usant des méthodes précédentes, on obtient (3).

THÉORÈME II. (En supposant l'axiome du choix.) — *Si a et b ne sont pas séparés dans* G *par aucun ensemble de sommets* $\mathcal{S}$ *de cardinalité* $|\mathcal{S}| < k$, *alors* G *contient une famille* $\mathcal{C}$ *de chaînes telles que* $|\mathcal{C}| \geq k$ *et que deux chaînes quelconques de* $\mathcal{C}$ *ont pour intersection* $\{a, b\}$.

Ceci résulte de :

THÉORÈME III. (En supposant l'axiome du choix.) — *Si* E *est un ensemble non vide, et si* $\mathcal{F} \subseteq \mathcal{P}(E)$ *a les propriétés suivantes :*

$$(1)\qquad \mathcal{B} \subseteq \mathcal{F}, \quad |\mathcal{B}| < k \;\Rightarrow\; \left|\bigcup_{B \in \mathcal{B}} B\right| < k,$$

$$(2)\qquad \emptyset \notin \mathcal{F},$$

$$(3)\qquad A \subseteq E, \quad |A| < k \;\Rightarrow\; \underset{\mathcal{F}}{\exists F}:\; F \cap A = \emptyset;$$

où k est un cardinal transfini, alors il existe une sous-famille $\mathcal{D}$ *de* $\mathcal{F}$ *telle que* $|\mathcal{D}| \geq k$ *et que les membres de* $\mathcal{D}$ *soient deux à deux disjoints.*

En effet, d'après l'axiome du choix, $\mathcal{F}$ a une sous-famille maximale $\mathcal{D}$ dont les membres sont deux à deux disjoints. Si $|\mathcal{D}| < k$, par (1), (2) et (3), $\mathcal{D}$ n'est pas maximale.

On peut déduire du théorème II un énoncé analogue à celui du théorème I.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) Ce théorème s'énonce avec nos notations : « si a et b sont deux sommets non adjacents d'un graphe G et s'ils ne sont séparés dans G par aucun ensemble de moins de k sommets, alors il existe k différentes (a) (b)-chaînes qui ont deux à deux pour intersection $\{a, b\}$ ». Une légère variante de cet énoncé est parfois appelée « théorème de Whitney » (*cf.* C. BERGE, *Théorie des graphes et ses applications*, Paris, 1958, p. 202). Pour les références bibliographiques générales, *cf.* D. KÖNIG, *Theorie der endlichen und unendlichen graphen*, Leipzig, 1936.

THÉORIE DES GRAPHES. — *Un résultat relatif à la notion de diamètre.* Note (*) de M. Alain Ghouila-Houri, transmise par M. Jean Leray.

Nous nous proposons dans cette Note de donner la valeur maximale possible pour le diamètre d'un graphe fortement connexe ayant n sommets et m arcs.

Lemme 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'on puisse partager l'ensemble des sommets d'un graphe fortement connexe en $p+1$ ensembles non vides $B_0, B_1, \ldots, B_p$ de façon que $x \in B_i$, $y \in B_j$ et (x, y) est un arc impliquent $j \leqq i+1$, est que le diamètre de ce graphe soit supérieur ou égal à p.*

Démonstration. — La condition est nécessaire. Réciproquement, si le diamètre du graphe est supérieur ou égal à p, considérons deux sommets a et b tels que l'écart de a à b soit supérieur ou égal à p. Les ensembles B_0, $B_1, \ldots, B_p$ des sommets x tels que l'écart de a à x soit respectivement égal à $0, 1, \ldots, p-1$, supérieur ou égal à p, ne sont pas vides. Ils constituent la partition cherchée.

Lemme 2. — *Étant donné les entiers n et p tels que $2 \leqq p \leqq n-1$, posons*

$$f(n_0, n_1, \ldots, n_p) = \frac{1}{2}\sum_{k=0}^{p} n_k^2 + n_0 n_1 + \ldots + n_{p-1} n_p,$$

où $n_0, n_1, \ldots, n_p$ sont des entiers supérieurs ou égaux à 1, de somme n et

$$\psi(n, p) = \operatorname{Max} f(n_0, n_1, \ldots, n_p),$$

on a

$$\psi(n, p) = \frac{n^2}{2} - n(p-2) + \frac{p^2}{2} - \frac{p}{2} - 2.$$

Démonstration :

$$f(n_0, n_1, n_2) = \frac{1}{2}(n_0 + n_1 + n_2)^2 - n_0 n_2 = \frac{n^2}{2} - n_0 n_2, \qquad \text{donc} \quad \psi(n, 2) = \frac{n^2}{2} - 1.$$

Soit maintenant $p > 2$, et soit $(n_0, n_1, \ldots, n_p)$ un $(p+1)$-uple maximisant f. Si l'on avait $n_i > 1$ et $n_j > 1$ avec $j - i > 1$, on pourrait augmenter f, soit en prenant $n'_i = n_i - 1$ et $n'_j = n_j + 1$, soit en prenant $n'_i = n_i + 1$ et $n'_j = n_j - 1$. D'autre part, f peut se mettre sous la forme

$$\frac{1}{2}\sum_{k=0}^{p} n_k^2 + (n_0 n_1 + \ldots + n_{p-1} n_p + n_p n_0) - n_p n_0,$$

ce qui montre que $n_0 = n_p = 1$. Il résulte de tout cela qu'il existe i_0 tel que $1 \leqq i_0 \leqq p-2$ et tel que

$$\left.\begin{array}{l} i \neq i_0 \\ i \neq i_0 + 1 \end{array}\right\} \Rightarrow \quad n_i = 1.$$

On a donc

$$\psi(n, p) = \frac{p-1}{2} + \frac{n_{i_0}^2 + n_{i_0+1}^2}{2} + p - 3 + n_{i_0} + n_{i_0+1} + n_{i_0} n_{i_0+1}$$

$$\psi(n, p) = \frac{p-1}{2} + p - 3 + \frac{1}{2}(n_{i_0} + n_{i_0+1})^2 + (n_{i_0} + n_{i_0+1}),$$

$$\psi(n, p) = \frac{n^2}{2} - n(p-2) + \frac{p^2}{2} - \frac{p}{2} - 2.$$

LEMME 3. — *Il existe un graphe fortement connexe admettant une partition en $p+1$ ensembles B_0, B_1, ..., B_p ayant les propriétés indiquées dans l'énoncé du lemme 1, ayant n sommets et m arcs, si et seulement si*

$$n \leqq m \leqq \frac{n^2}{2} - n + \psi(n, p).$$

Démonstration. — Soient n_0, n_1, ..., n_p les nombres de sommets contenus respectivement dans B_0, B_1, ..., B_p. On peut placer entre ces sommets n arcs respectant les conditions du lemme 1 de façon que le graphe soit fortement connexe. On peut ensuite ajouter des arcs respectant les conditions jusqu'à un total de

$$\begin{aligned} & n_0(n_0 - 1) + n_0 n_1 \\ & + n_1 n_0 + n_1(n_1 - 1) + n_1 n_2 \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & + n_{p-1} n_0 + n_{p-1} n_1 + \ldots + n_{p-1}(n_{p-1} - 1) + n_{p-1} n_p \\ & + n_p n_0 + n_p n_1 + \ldots + n_p n_{p-1} + n_p(n_p - 1) \\ = & - n + \frac{n^2}{2} + f(n_0, n_1, \ldots, n_p). \end{aligned}$$

C. Q. F. D.

THÉORÈME. — *La valeur maximale possible pour le diamètre d'un graphe fortement connexe ayant n sommets et m arcs est*

$$\varphi(m, n) = \begin{cases} n - 1 & \text{lorsque} \quad n \leqq m \leqq \dfrac{n(n+1)}{2} - 3, \\ \text{partie entière de} & \left[n + \dfrac{1}{2} - \sqrt{2m - n^2 - n + \dfrac{17}{4}} \right], \\ \text{lorsque} & \dfrac{n(n+1)}{2} - 3 < m \leqq n(n-1). \end{cases}$$

Démonstration. — Étant donné les trois entiers n, m et p, avec $m \geqq n$, les lemmes 1 et 3 montrent que si

$$m > \frac{n^2}{2} - n + \psi(n, p)$$

il n'existe pas de graphe fortement connexe de diamètre supérieur ou égal à p ayant n sommets et m arcs, et que si

$$m \leqq \frac{n^2}{2} - n + \psi(n, p)$$

un tel graphe existe. La plus grande valeur possible pour le diamètre, n et m étant donnés, est donc la plus grande valeur de p qui soit inférieure ou égale à $n - 1$ et qui vérifie l'inégalité

$$m \leq \frac{n^2}{2} - n + \psi(n, p)$$

c'est-à-dire d'après le lemme 2, l'inégalité

$$m \leq \frac{p^2}{2} - \left(n + \frac{1}{2}\right)p + n^2 + n - 2.$$

C. Q. F. D.

(*) Séance du 20 juin 1960.

THÉORIE DES GROUPES. — *Représentations intégrables du groupe de De Sitter.* Note (*) de M. **Jacques Dixmier**, transmise par M. Gaston Julia.

Soient G un groupe de Lie simple, K un sous-groupe compact maximal de G, supposé de même rang r que G. Si K a un centre de dimension 1, il existe, d'après Harish-Chandra [1], des représentations de carré intégrable de G dépendant de r paramètres entiers. On étudie ici, sans démonstrations, le cas du groupe de De Sitter, pour lequel le centre de K est discret.

On considère la forme quadratique $x_1^2 - x_2^2 - x_3^2 - x_4^2 - x_5^2$. Dans le groupe orthogonal pour cette forme, soit $\mathfrak{G}$ la composante connexe de l'élément neutre. Soit $\mathfrak{G}'$ le groupe de recouvrement universel (à deux feuillets) de $\mathfrak{G}$. Soit $\mathfrak{K}$ le sous-groupe de $\mathfrak{G}$ laissant invariant x_1 (resp. $\mathfrak{K}' \subset \mathfrak{G}'$ le recouvrement universel de $\mathfrak{K}$) : c'est un sous-groupe compact maximal de $\mathfrak{G}$ (resp. $\mathfrak{G}'$). Notons E_{ij} la matrice $(\delta_{i'i}\delta_{j'j})_{1 \leq i' \leq 5, 1 \leq j' \leq 5}$. L'algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ de $\mathfrak{G}$ est engendrée par les éléments $A = E_{12} + E_{21}$, $B = E_{13} + E_{31}$, $C = E_{14} + E_{41}$, $D = E_{15} + E_{51}$, $E = E_{23} - E_{32}$, $F = E_{24} - E_{42}$, $G = E_{25} - E_{52}$, $H = E_{34} - E_{43}$, $J = E_{35} - E_{53}$, $K = E_{45} - E_{54}$. L'algèbre de Lie $\mathfrak{k}$ de $\mathfrak{K}$ est engendrée par E, F, G, H, J, K. Soient $L = -E - K$, $M = -F + J$, $N = -G - H$, $L' = -E + K$, $M' = -F - J$, $N' = -G + H$. Alors $\mathfrak{k}$ est produit direct des sous-algèbres $\mathfrak{k}_1$ et $\mathfrak{k}_2$ engendrées respectivement par L, M, N et L', M', N'. Soient $\mathfrak{K}_1$ et $\mathfrak{K}_2$ (resp. $\mathfrak{K}'_1$ et $\mathfrak{K}'_2$) les sous-groupes correspondants de $\mathfrak{K}$ (resp. $\mathfrak{K}'$); on a $\mathfrak{K}' = \mathfrak{K}'_1 \times \mathfrak{K}'_2$. Dans l'algèbre enveloppante $\mathfrak{U}$ de $\mathfrak{g}$, on posera

$$\Omega = E^2 + F^2 + G^2 + H^2 + J^2 + K^2 - A^2 - B^2 - C^2 - D^2.$$

Cet élément appartient au centre de $\mathfrak{U}$.

On s'intéresse aux représentations unitaires irréductibles de $\mathfrak{G}'$, autrement dit aux représentations unitaires irréductibles univalentes ou bivalentes de $\mathfrak{G}$. Ces représentations ont déjà été classées [2], [3]. Après quelques rectifications, les résultats peuvent être présentés comme suit. On sait que toute représentation unitaire irréductible σ de $\mathfrak{K}'$ (qui est de dimension finie) est repérée par deux demi-entiers k, k', qui sont tels que

$$\sigma(L^2 + M^2 + N^2) = -4k(k+1), \qquad \sigma(L'^2 + M'^2 + N'^2) = -4k'(k'+1);$$

notons $\sigma_{k,k'}$ cette représentation de $\mathfrak{K}'$. Soit ρ une représentation unitaire irréductible de $\mathfrak{G}'$. Sa restriction $\rho \mid \mathfrak{K}'$ à $\mathfrak{K}'$ se décompose en somme hilbertienne de représentations $\sigma_{k,k'}$ deux à deux inéquivalentes; soit Γ l'ensemble des couples (k, k') de demi-entiers ≥ 0 tels que $\sigma_{k,k'}$ intervienne dans la décomposition de $\rho \mid \mathfrak{K}'$. Alors ρ est parfaitement définie par l'ensemble Γ et par le scalaire $\rho(\Omega)$; et les possibilités sont les suivantes :

A. *Les représentations* $\pi_{p,q}$.

a. Les représentations $\pi_{p,0}$ $(p = 1, 2, 3, \ldots)$; Γ est l'ensemble des

couples

$$\left(\frac{1}{2}p, \frac{1}{2}p\right), \quad \left(\frac{1}{2}p+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}p+\frac{1}{2}\right), \quad \left(\frac{1}{2}p+1, \frac{1}{2}p+1\right), \quad \ldots$$

b. Les représentations $\pi_{p,q}$ ($p = 1/2, 1, 3/2, 2, \ldots$; $q = p, p-1, \ldots, 1$ ou $1/2$); Γ est l'ensemble des couples (k, k') de demi-entiers $\geqq 0$ tels que

$$k'-k=p, \quad p-1, \quad \ldots, \quad q; \qquad k+k'=p, \quad p+1, \quad p+2, \quad \ldots$$

c. Les représentations $\pi_{p,-q}$ ($p = 1/2, 1, 3/2, 2, \ldots$; $q = p, p-1, \ldots, 1$ ou $1/2$); Γ est l'ensemble des couples (k, k') de demi-entiers $\geqq 0$ tels que

$$k'-k=-p, \quad -p+1, \quad \ldots, \quad -q; \qquad k+k'=p, \quad p+1, \quad p+2, \quad \ldots$$

Dans les trois cas précédents, $\pi_{p,q}(\Omega) = -p^2 - p + 2 - q^2 + q$.

B. *Les représentations* $\nu_{p,\sigma}$ ($p = 0, 1/2, 1, 3/2, \ldots$; $\sigma > -2$ pour $p = 0$; $\sigma > 0$ pour $p = 1, 2, 3, \ldots$; $\sigma > 1/4$ pour $p = 1/2, 3/2, \ldots$); Γ est l'ensemble des couples (k, k') de demi-entiers $\geqq 0$ tels que

$$k'-k=p, \quad p-1, \quad \ldots, \quad -p, \qquad k+k'=p, \quad p+1, \quad p+2, \quad \ldots$$

et

$$\nu_{p,\sigma}(\Omega) = -p^2 - p + 2 + \sigma.$$

Tout élément de $\mathfrak{G}'$ n'appartenant pas à $\mathfrak{K}'$ se met de manière unique sous la forme $k_1 (\exp tA)\, h_1 h_2$, où $k_1, h_1 \in \mathfrak{K}'_1$, $h_2 \in \mathfrak{K}'_2$, $t > 0$; et la mesure de Haar de $\mathfrak{G}'$ est égale à $\mathrm{sh}^3 t\, dt\, dk_1 dh_1 dh_2$ (dk_1, dh_1, dh_2 désignant les mesures de Haar de $\mathfrak{K}'_1$, $\mathfrak{K}'_1$, $\mathfrak{K}'_2$). Soit ρ une représentation unitaire irréductible de $\mathfrak{G}'$ dans un espace hilbertien $\mathcal{H}$. Si $\rho = \pi_{p,q}$ ($q > 0$) ou $\nu_{p,\sigma}$, la classification ci-dessus montre que, dans la décomposition de $\rho | \mathfrak{K}'$, intervient une représentation $\sigma_{0,p}$. Pour un élément $\zeta \neq 0$ bien choisi du sous-espace correspondant de $\mathcal{H}$, on a

$$(\rho(k_1(\exp tA)\, h_1 h_2)\zeta | \zeta) = (\rho(\exp tA)\zeta | \zeta)\,(\rho(h_2)\zeta | \zeta).$$

Par ailleurs, un calcul facile prouve, dans $\mathfrak{U}$, la congruence suivante :

$$\Omega \equiv -A^2 + 3(\coth t)A + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\mathrm{th}^2\frac{t}{2}\right)(L'^2 + M'^2 + N'^2) \qquad (t \neq 0)$$

modulo $\mathfrak{U}.\mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}_1^{\exp tA}.\mathfrak{U}$ ($\mathfrak{K}_1^{\exp tA}$ désigne le transformé de $\mathfrak{k}_1$ par l'opération adjointe de $\exp tA$). Il en résulte que, si f est une fonction indéfiniment différentiable sur $\mathfrak{G}'$ invariante à gauche et à droite par $\mathfrak{K}_1$, on a

$$(\Omega f)(\exp tA) = -\frac{d^2 g}{dt^2}(t) - 3\coth t\frac{dg}{dt}(t) + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\mathrm{th}^2\frac{t}{2}\right)((L'^2 + M'^2 + N'^2) f(\exp tA)),$$

en désignant par g la fonction $t \to f(\exp tA)$. Appliquant ceci à la fonction $s \to (\rho(s)\zeta|\zeta)$ sur $\mathfrak{G}'$, on en déduit que la fonction

$$t \to (\rho(\exp tA)\zeta|\zeta) = g(t)$$

satisfait à

$$(1) \qquad \frac{d^2 g}{dt^2} + 3\coth t\frac{dg}{dt} + \left(\omega + 2p^2 + 2p - (p^2+p)\,\mathrm{th}^2\frac{t}{2}\right)g = 0$$

en désignant par ω la valeur de $\rho(\Omega)$[4]. Posant $g(t) = \gamma(\text{th}^2(t/2))$, puis $\gamma(x) = (1 - x)^\theta \eta(x)$, où θ est une racine de $\theta^2 - 3\theta + \omega + p^2 + p = 0$, on ramène (1) à l'équation hypergéométrique

$$x(1-x)\frac{d^2\eta}{dx^2} + 2(1-\theta x)\frac{d\eta}{dx} + (\omega + 2p^2 + 2p - 2\theta)\eta = 0.$$

Ceci permet d'étudier le comportement de $\eta(x)$ quand $x \to 1$, donc le comportement asymptotique sur $\mathfrak{G}'$ de la fonction $s \to (\rho(s)\zeta|\zeta)$. On en déduit le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Pour* $|q| \geq (5/2)$, *les représentations* $\pi_{p,q}$ *sont intégrables. Pour* $|q| = 1$, $3/2$, 2, *elles sont de carré intégrable mais non intégrables. Les représentations* $\nu_{p,\sigma}$, $\pi_{p,1/2}$ *et* $\pi_{p,-1/2}$, *ne sont pas de carré intégrable.*

Le cas des représentations $\pi_{p,0}$ reste à étudier.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) *Amer. J. Math.*, 78, 1956, p. 564.

(2) L. H. THOMAS, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 113.

(3) T. D. NEWTON, *Ann. Math.*, 51, 1950, p. 730.

(4) Tout ceci imite les méthodes d'Harish-Chandra pour les fonctions sphériques (*Amer. J. Math.*, 80, 1958, p. 241).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Aspects linéaires de la théorie du potentiel. Noyaux de composition satisfaisant au principe du balayage sur tout ouvert.* Note (*) de MM. **Gustave Choquet** et **Jacques Deny**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On se propose de déterminer explicitement tous les noyaux de composition satisfaisant au principe du balayage sur tout ouvert. Ceux qui satisfont, en outre, au principe d'unicité des masses sont les noyaux « associés » antérieurement définis; les autres sont pseudo-périodiques et un passage au quotient ramène leur étude à celle des précédents.

Soit G un groupe abélien localement compact, ϖ sa mesure de Haar; un noyau de composition sur G est une mesure $N \geqq 0$ sur G; le N-potentiel d'une mesure $\mu \geqq 0$ est $N \star \mu$, lorsque cette convolution a un sens.

Définitions. — Rappelons ici le sens précis de certaines notions :

(1) Une mesure $\mu \geqq 0$ est *bornée* (resp. tend vers zéro à l'infini) si, quel que soit $\varphi \in \mathcal{C}_k$ [1], $\mu \star \varphi$ est bornée (resp. tend vers zéro à l'infini lorsque G n'est pas compact).

(2) On dit qu'une mesure $\mu \geqq 0$ sur G non compact *a de grandes plages* si, $\forall \varepsilon > 0$, $\forall \omega$ ouvert relativement compact, $\forall X$ compact, $\exists a \in G$ tel que

$$(\omega + a) \cap X = \emptyset \quad \text{et} \quad \mu(\omega + a) < \varepsilon.$$

Exemple. — Toute mesure qui tend vers zéro à l'infini.

(3) On dit qu'une mesure μ sur G admet pour *pseudo-période* l'élément $a \in G$ si $\mu \star \varepsilon_a$ est proportionnelle à μ.

L'ensemble des pseudo-périodes est évidemment un sous-groupe fermé Γ de G. On peut alors écrire, d'une façon unique, $\mu = f\mu'$, où f est une exponentielle [1] et μ' admet Γ pour groupe des périodes. On dira que $f\mu'$ est la forme canonique de μ; la mesure-quotient μ'/Γ [1] n'a aucune pseudo-période $\neq 0$.

(4) *Principe de positivité des masses pour un noyau* N : Les relations $\mu \in \mathfrak{M}^+$, $\nu \in \mathfrak{M}^+$, $N \star \mu \leqq N \star \nu$ entraînent $\mu(G) \leqq \nu(G)$.

(5) *Principe du maximum pour* N : ($\mu \in \mathfrak{M}_k^+$ et $N \star \mu \leqq \varpi$ sur un ouvert portant μ) $\Rightarrow$ ($N \star \mu \leqq \varpi$ partout).

(6) *Principe de l'équilibre pour* N : $\forall \omega$ ouvert borné, $\exists \mu \geqq 0$ portée par $\bar{\omega}$, avec $N \star \mu = \varpi$ dans ω, $N \star \mu \leqq \varpi$ partout.

(7) *Principe du balayage et principe du balayage sur tout ouvert* [1] : On notera $\mathcal{B}$ (resp. $\mathcal{B}_g$) l'ensemble des noyaux N tels que le N-balayage de toute $\mu \in \mathfrak{M}_k^+$ soit possible sur tout ouvert relativement compact (resp. sur tout ouvert).

Pour toute exponentielle f, ($N \in \mathcal{B}$) [resp. ($N \in \mathcal{B}_g$)] $\Rightarrow$ ($fN \in \mathcal{B}$) [resp. ($fN \in \mathcal{B}_g$)]. Rappelons [1] que pour un noyau $N \in \mathcal{B}$ le principe d'unicité des masses équivaut à la non-existence de pseudo-période $\neq 0$.

(8) *Principe d'abaissement des masses pour un noyau* $N \in \mathcal{B}$: Toute balayée de ε_0 sur tout ouvert borné a une masse totale ≤ 1.

(9) *Noyaux élémentaires :* N est élémentaire ([2]) s'il est de la forme

$$N = k\sum_{p=0}^{\infty}\sigma^p, \qquad \text{où} \quad \sigma \in \mathfrak{M}^+, \qquad \sigma^0 = \varepsilon_0, \qquad k \text{ réel} > 0.$$

(10) *Noyaux associés :* N est « associé » ([2]) s'il existe une famille σ_i ($i \in I$) de mesures positives telles que

(*a*) pour tout $i \in I$, $N \star \sigma_i$ a un sens, $N - N \star \sigma_i \neq 0$ et ≥ 0.

(*b*) pour tout voisinage φ de o il existe $i \in I$ tel que $N - N \star \sigma_i$ soit porté par φ.

(*c*) pour tout $i \in I$, $\lim N \star \sigma_i^p = 0$.

On démontre les propositions suivantes :

$$(N \text{ élémentaire}) \iff (N \text{ associé et } N(\{0\}) \neq 0),$$
$$(N \text{ associé}) \quad \Rightarrow \quad ((N + \delta \text{ (élémentaire)}).$$

(11) *Noyau de Hunt :* N est un noyau de Hunt ([3]) s'il est de la forme

$$N = \int_0^{\infty} \alpha_t\, dt,$$

où les mesures $\alpha_t \geq 0$ constituent un semi-groupe vaguement continu.

(12) *Noyau de Dirichlet.* N est un noyau de Dirichlet ([4]) s'il est le transformé de Fourier d'une fonction f localement sommable dont l'inverse $1/f$ est « définie négative » réelle.

THÉORÈME 1. — *Pour qu'un noyau borné soit associé, il faut et il suffit que ce soit un noyau de Hunt; pour qu'un noyau symétrique soit un noyau associé, il faut et il suffit que ce soit un noyau de Dirichlet.*

LEMME 1. — *Étant donnés un noyau* $N \in \mathcal{B}$ *et deux ouverts* X *et* Y *de* G, *on a*

$$N(X)\,N(Y) \leq N(X - X).N(X + Y).$$

COROLLAIRES. — 1° *Si un noyau* N *est dans* $\mathcal{B}$, *son support est un semi-groupe fermé; c'est un groupe si* N *est symétrique.*

2° *Tout noyau symétrique de* $\mathcal{B}$ *est borné.*

LEMME 2. — *Pour tout noyau* N *de* $\mathcal{B}$ *les propriétés suivantes sont équivalentes :* (N *est borné*); (*principe du maximum*); (*principe de l'équilibre*); (*principe de positivité des masses*); (*principe de l'abaissement des masses*).

LEMME 3. — *Tout noyau associé sur un groupe non compact a de grandes plages; s'il est symétrique, il tend vers zéro à l'infini.*

LEMME 4. — *Soit* H *une mesure* ≥ 0 *admettant pour période tout point d'un sous-groupe* Γ *non compact de* G; *soit* K *un noyau porté par* Γ, *dont la restriction à* Γ *a de grandes plages; alors*

$$(K + H \in \mathcal{B}_g) \Rightarrow (K = 0 \quad \text{ou} \quad H = 0).$$

Ainsi $\varepsilon_0 + \varpi$ n'est pas dans $\mathcal{B}_g$ si G n'est pas compact.

THÉORÈME 2. — *Pour qu'un noyau soit dans $\mathcal{B}_g$ et n'ait que la pseudo-période* o, *il faut et il suffit qu'il soit associé.*

Principe de la démonstration. — Si N est associé, il est dans $\mathcal{B}_g$ et satisfait au principe d'unicité ([2]), donc n'a pas de pseudo-période $\neq 0$ ([1]); si inversement N est dans $\mathcal{B}_g$ et satisfait au principe d'unicité, il est de la forme $N = K + H$, où K est associé et H est K-harmonique ([2]); si $H \neq 0$, il existe une exponentielle K-harmonique ([5]), ce qui permet de se ramener au cas où K est borné; on conclut en utilisant les lemmes précédents et un théorème de représentation des mesures harmoniques ≥ 0 ([5]).

THÉORÈME 3. — *Soit* Γ *le groupe des pseudo-périodes d'un noyau* N *de forme canonique* $f\,N'$.

Si Γ *est compact,* $(N \in \mathcal{B}_g) \Leftrightarrow (N'/\Gamma$ *est associé*$)$.

Si Γ *n'est pas compact,* $(N \in \mathcal{B}_g) \Leftrightarrow (N'/\Gamma$ *est élémentaire*$)$.

Exemples. — 1° Dans $G = R^3 \times R$, le noyau

$$N = \frac{\varpi}{r} \qquad \text{où} \quad (r(x) = (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)^{\frac{1}{2}}$$

n'est pas dans $\mathcal{B}_g$, bien que N/R le soit.

2° Dans R le noyau $N = \varpi \sum_{n \in Z} \exp(-|x + n|)$ n'est pas dans $\mathcal{B}_g$, bien que N/Z le soit.

3° Dans R^2 le noyau égal à la mesure de Lebesgue de l'un des axes est dans $\mathcal{B}_g$.

4° Dans $R \times T$ le noyau $N = \varpi \exp(-|x_1|)\ (x_1 \in R)$ est dans $\mathcal{B}_g$, bien que $N(0 \times T) = 0$.

(*) Séance du 20 juin 1960.

([1]) Pour divers résultats et les notations $\mathcal{C}$, $\mathcal{C}_K$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{M}_K$, etc., *voir* G. CHOQUET et J. DENY, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 764.

([2]) *Voir* J. DENY, *Ann. Inst. Fourier*, 3, 1951, p. 73-101.

([3]) *Voir* G. HUNT, *Illinois J. Math.*, 1, 1957, p. 44-93 et 316-369. En fait, Hunt n'a considéré que des noyaux bornés, mais dans un cadre plus général que la convolution.

([4]) *Voir* A. BEURLING et J. DENY, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 208-215.

([5]) *Voir* G. CHOQUET et J. DENY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 799.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Les fonctions harmoniques adjointes dans l'axiomatique de M. Brelot.* Note (*) de Mme **Rose-Marie Hervé**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Afin de généraliser la notion d'intégrale de l'équation adjointe d'une équation aux dérivées partielles de type elliptique, on associe, à chaque famille de fonctions harmoniques, une autre famille de fonctions harmoniques, dites adjointes. L'introduction de ces fonctions permet de donner deux critères d'effilement d'un ensemble.

Hypothèses. — 1. Étant donné l'espace Ω, à base dénombrable, sur chaque ouvert de Ω est définie une famille de fonctions harmoniques satisfaisant aux axiomes 1, 2, 3' ([1]).

2. Il existe un potentiel > 0 dans Ω et, pour tout point $y \in \Omega$, les potentiels de support y sont proportionnels ([2]).

3. On appelle ouvert complètement déterminant (noté c. d.) tout ouvert $\delta \subset \bar{\delta} \subset \Omega$ tel que, si p est un potentiel dans Ω harmonique dans δ et φ une fonction $\in S^+$ (surharmonique $\geqq 0$ dans Ω), la condition $\varphi \geqq p$ dans $\complement \delta$ entraîne $\varphi \geqq p$ dans Ω ([3]). On suppose l'existence d'une base des ouverts, soit $\mathcal{O}$, formée de domaines c. d.

Conséquences de l'hypothèse 1. — 1° Étant donné un ensemble $E \subset \Omega$ et une mesure de Radon $\mu > 0$, à support compact, il existe une mesure de Radon $\mu^E \geqq 0$ telle que, pour tout potentiel p fini continu dans Ω,

$$\int \hat{R}_p^E \, d\mu = \int p \, d\mu^E \quad ([4]).$$

2° Si E est ouvert ou fermé, la formule précédente est valable pour un potentiel p quelconque.

1. Les fonctions harmoniques adjointes.

Lemme 1. — *Étant donné un ouvert c. d.* δ_0 *et* $x_0 \in \delta_0$, *le potentiel* p_y *de support* y *défini par* $\int p_y \, d\rho_{x_0}^{\delta_0} = 1$ *est tel que* $(x, y) \to p_y(x)$ soit *s. c. i., et continue pour* $x \neq y$.

Définition 1. — Étant donné un ouvert $\omega \subset \bar{\omega} \subset \Omega$ et $y \in \omega$, on désigne par σ_y^ω la mesure > 0 de Radon, portée par $\partial\omega$, définie par

$$\hat{R}_{p_y}^{\complement\omega}(x) = \int p_z(x) \, d\sigma_y^\omega(z).$$

Définition 2. — Une fonction réelle h^*, définie dans l'ouvert $\omega \subset \Omega$, est dite harmonique adjointe (ou harmonique*) dans ω, si : 1° h^* est finie continue dans ω; 2° quels que soient l'ouvert c. d. $\delta \subset \bar{\delta} \subset \omega$ et $y \in \delta$:

$$h^*(y) = \int h^* \, d\sigma_y^\delta.$$

On affecte d'une étoile (*) toutes les notions relatives aux fonctions harmoniques *. Les résultats suivants montrent que les fonctions harmo-

niques * satisfont aux axiomes 1, 2, 3′, ce qui justifie le qualificatif « harmoniques » :

1° Lemme 2. — *Pour tout compact* $K \subset \Omega$, *les restrictions à* K *des fonctions* $y \to \int p_y(u)\, d\rho_x^{\delta}(u)$, *où* $\delta \in \mathcal{D}$, $x \in \delta$, *forment un sous-ensemble total de* C (K).

Théorème 1. — *Étant donné un ouvert* $\omega \subset \overline{\omega} \subset \Omega$, $y_0 \in \omega$ *et* $\varepsilon > 0$, *il existe un voisinage* Y *de* y_0, $\overline{Y} \subset \omega$, *tel que* $y \in Y$ *entraîne*

$$(1-\varepsilon)\sigma_{y_0}^{\omega} \leqq \sigma_y^{\omega} \leqq (1+\varepsilon)\sigma_{y_0}^{\omega}.$$

Remarque. — Dans la définition 2, la condition 1° peut être remplacée par : h^* est sommable pour toute mesure σ_y^{δ}, δ ouvert c. d., $\delta \subset \overline{\delta} \subset \omega$ et $y \in \delta$.

Corollaire 1. — *Si* y_0 *et* y_1 *sont deux points d'un domaine* $\omega \subset \overline{\omega} \subset \Omega$, *il existe un nombre* $k \geqq 1$ *tel que* $1/k\ \sigma_{y_0}^{\omega} \leqq \sigma_{y_1}^{\omega} \leqq k\sigma_{y_0}^{\omega}$.

2° Lemme 3. — *Si* δ *est un domaine c. d., tout ouvert non vide de* $\partial\delta$ *est de* σ_y^{δ}*-mesure* > 0, *quel que soit* $y \in \delta$.

Théorème 2. — *Soit* h^* *une fonction harmonique** $\geqq 0$ *dans un domaine* ω : *alors, ou bien* $h^* > 0$ *dans* ω, *ou bien* $h^* \equiv 0$ *dans* ω.

Théorème 3. — *Soit* h^* *une fonction harmonique** *dans un ouvert* $\omega \subset \overline{\omega} \subset \Omega$ *et telle que, pour tout* $y \in \partial\omega$, $\liminf_{\substack{x \to y \\ x \in \omega}} h^*(x) \geqq 0$: *alors* $h^* \geqq 0$ *dans* ω.

Remarque. — Les théorèmes 2 et 3 sont encore vrais si l'on suppose seulement h^* définie dans ω et harmonique* dans un voisinage ouvert de chaque point de ω.

3° Théorème 4. — *Tout ouvert c. d.* δ *est régulier**, *la mesure harmonique* * *de* δ *au point* $y \in \delta$ *étant* σ_y^{δ}. *La base* $\mathcal{D}$ *réalise donc l'axiome* 2 *pour les fonctions harmoniques* *.

2. Quelques propriétés des fonctions $\in S^{*+}$ (surharmoniques* $\geqq 0$ dans Ω).

1° *Les potentiels** G_{μ}^*. — Pour x fixé, $y \to p_y(x)$ est une fonction $\in S^{*+}$, harmonique* hors du point x; on la note $p_x^*(y)$. Plus généralement, si μ est une mesure de Radon > 0, la fonction $G_{\mu}^*(y) = \int p_y(x)\, d\mu(x)$, si elle n'est pas $\equiv +\infty$, $\in S^{*+}$, et est harmonique* hors du support fermé de μ.

Théorème 5. — 1° *Toute fonction* $G_{\mu}^* \not\equiv +\infty$, *où* μ *est une mesure de Radon* > 0, *est un potentiel** *dans* Ω.

2° *Si* x *est polaire,* p_x^* *est le seul potentiel** *dans* Ω *de support* x, *à un facteur constant près.*

2° *Balayage** *des potentiels** G_{μ}^*.

Théorème 6 : $\hat{R}_{p_x^*}^{*E}(y) = \hat{R}_{p_y}^{E}(x)$, *quels que soient* x *et* $y \in \Omega$, *et l'ensemble* $E \subset \Omega$.

Corollaire 2. — 1° *Il y a identité entre les ensembles polaires et les ensembles polaires**.

2° *Pour tout ouvert* $\omega \subset \overline{\omega} \subset \Omega$, *et* $y \in \omega$, σ_y^ω *est la mesure harmonique** *de* ω *au point* y.

THÉORÈME 7. — *Soient* E *ouvert ou fermé* $\subset \Omega$, *et* μ *une mesure* > 0 *à support compact : alors* $\hat{R}^{*E}_{G^*_\mu} \equiv G^*_{\mu^E}$.

3° LEMME 4. — *L'enveloppe inférieure d'une famille de fonctions de* S^+ *est égale* $\mathcal{O}$*-p. p. à sa régularisée s. c. i.* (⁵).

Rappelons que l'axiome 4′ (⁶) entraîne le théorème de convergence pour les fonctions de S^+ : L'enveloppe inférieure d'une famille de fonctions de S^+ est égale quasi-partout à sa régularisée s. c. i.

THÉORÈME 8. — *Le théorème de convergence pour les fonctions de* S^+ *est équivalent au théorème de convergence pour les fonctions de* S^{*+}, *moyennant les hypothèses* 1, 2, 3 *ci-dessus.*

3. CRITÈRES D'EFFILEMENT D'UN ENSEMBLE QUELCONQUE.

THÉORÈME 9. — *Pour qu'un ensemble* $E \subset \Omega$ *soit effilé au point* x_0, *il faut et il suffit qu'il existe un voisinage* δ *de* x_0 *tel que* $\hat{R}^{*E\cap\delta}_{p^*_{x_0}} \not\equiv p^*_{x_0}$ *et, si* x_0 *est polaire, il faut et il suffit que* $\hat{R}^{*E}_{p^*_{x_0}} \not\equiv p^*_{x_0}$.

THÉORÈME 10. — 1° *Étant donné* $v \in S^+$, *finie continue au point* x_0, *pour qu'un ensemble* $E \subset \Omega$ *soit effilé au point* x_0, *il faut et il suffit qu'il existe un voisinage* δ *de* x_0 *tel que* $\hat{R}^{E\cap\delta}_v(x_0) < v(x_0)$ (⁷).

2° *Il existe une fonction* $V \in S^+$, *finie continue dans* Ω, *telle que, quels que soient l'ensemble* E *et le point* x_0, *l'effilement de* E *en* x_0 *soit équivalent à* $\hat{R}^E_V(x_0) < V(x_0)$.

On obtient deux critères semblables pour l'effilement* d'un ensemble, et les conséquences suivantes :

1° Étant donné un ouvert $\omega \subset \overline{\omega} \subset \Omega$ et $x_0 \in \partial\omega$, une condition nécessaire et suffisante pour que x_0 soit régulier pour ω (⁷) est que $\complement\omega$ ne soit pas effilé en x_0.

2° Il y a identité entre les ouverts réguliers* et les ouverts c. d.

APPLICATION. — Moyennant certaines conditions sur les coefficients d'une équation aux dérivées partielles de type elliptique définie dans un domaine euclidien Ω relativement compact, on peut montrer que les fonctions harmoniques adjointes sont les solutions de l'équation adjointe.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(¹) M. BRELOT, *Séminaire de la théorie du potentiel, Inst. H. Poincaré*, 1957 et 1958.

(²) R.-M. HERVÉ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 179.

(³) Cette définition entraîne que si v_1 et v_2 sont deux fonctions $\in S^+$, harmoniques dans l'ouvert c. d. δ, et égales dans $\complement\delta$, alors $v_1 \equiv v_2$.

(⁴) Ce résultat, voisin du théorème 2 de la Note citée en (²), ne suppose pas l'axiome 4′.

(⁵) Résultat plus précis, grâce à l'existence de la base $\mathcal{O}$, que le théorème 8 de R.-M. HERVÉ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2834.

(⁶) M. BRELOT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2709.

(⁷) M. BRELOT, *Lectures on potential theory*, Tata Institute, Bombay, 1960.

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Sur une relation de récurrence relative aux nombres de Bernoulli d'ordre supérieur.* Note (*) de M. **Dragoslav S. Mitrinović**, transmise par M. Henri Villat.

On déduit la formule de récurrence (5), au moyen de laquelle, grâce aux tableaux [1], on peut écrire explicitement les 51 premiers nombres de Bernoulli de l'ordre n.

1. Les nombres de Bernoulli $B_k^{(n)}$ de l'ordre n et les nombres de Stirling S_n^r de première espèce sont définis respectivement par les relations suivantes [2] :

$$(1)\qquad \prod_{s=1}^{n}(x-s)=\sum_{r=0}^{n}\binom{n}{r}B_{n-r}^{(n+1)}x^r,$$

$$(2)\qquad \prod_{s=1}^{n}(x-s)=\sum_{r=0}^{n}S_{n+1}^{r+1}x^r.$$

Il en résulte

$$(3)\qquad S_n^{n-k}=\binom{n-1}{k}B_k^{(n)}\qquad (n\geqq k-1)$$

La relation de récurrence [3]

$$(4)\qquad (-1)^k S_n^{n-k}=\frac{1}{k}\binom{n}{k+1}\sum_{\nu=0}^{k-1}(-1)^\nu\frac{n-\nu}{\nu+1}\frac{\binom{k+1}{\nu}}{\binom{n}{\nu+1}}S_n^{n-\nu}\qquad (k<n),$$

vu la liaison (3), prend la forme suivante :

$$(5)\qquad (-1)^k B_k^{(n)}=\frac{1}{k(k+1)}\sum_{\nu=0}^{k-1}(-1)^\nu(n-\nu)\binom{k+1}{\nu}B_\nu^{(n)}.$$

Par suite, si l'on connaît les nombres de Bernoulli,

$$B_0^{(n)},\quad B_1^{(n)},\quad B_2^{(n)},\quad \ldots,\quad B_{k-1}^{(n)},$$

pour n quelconque et k fixe, on peut déterminer le nombre $B_k^{(n)}$.

Nous n'avons pas rencontré en littérature cette élégante formule.

2. Chez Nörlund [4] sont indiqués explicitement les nombres

$$B_0^{(n)},\quad B_1^{(n)},\quad B_2^{(n)},\quad \ldots,\quad B_{12}^{(n)}.$$

En partant de (5), ou bien de (3), on admet les formules que voici :

$$\begin{aligned}B_{13}^{(n)}&=\frac{1}{\binom{n-1}{13}}S_n^{n-13}\\&=-\frac{1}{7741440}n^2(n-1)(945\,n^{10}-23625\,n^9+201600\,n^8-609210\,n^7\\&\qquad-113715\,n^6+2207175\,n^5+1817786\,n^4\\&\qquad-3161188\,n^3-6544568\,n^2-4388960\,n-1061376);\end{aligned}$$

$$B_{14}^{(n)} = \frac{1}{\binom{n-1}{14}} S_n^{n-14}$$

$$= \frac{1}{6\,635\,520} n (405\, n^{13} - 12\,285\, n^{12} + 135\,135\, n^{11} - 621\,621\, n^{10} + 765\,765\, n^{9}$$
$$+ 1\,898\,325\, n^{8} - 2\,141\,139\, n^{7} - 6\,565\,559\, n^{6} - 990\,990\, n^{5}$$
$$+ 8\,790\,964\, n^{4} + 8\,132\,904\, n^{3} + 712\,672\, n^{2} - 1\,810\,176\, n - 552\,960);$$

$$B_{15}^{(n)} = \frac{1}{\binom{n-1}{15}} S_n^{n-15}$$

$$= - \frac{1}{884\,736} n^{2}(n-1)(27\, n^{12} - 918\, n^{11} + 11\,367\, n^{10} - 58\,794\, n^{9} + 76\,341\, n^{8}$$
$$+ 267\,246\, n^{7} - 298\,891\, n^{6} - 1\,285\,734\, n^{5} - 506\,956\, n^{4}$$
$$+ 2\,295\,480\, n^{3} + 3\,773\,216\, n^{2} + 2\,363\,126\, n + 552\,960).$$

Grâce à la formule

$$S_n^{n-k} = \sum_{\nu=0}^{k-1} \binom{n}{2k-\nu} C_k^{\nu},$$

où les coefficients

$$C_k^{0}, \quad C_k^{1}, \quad C_k^{2}, \quad \ldots, \quad C_k^{k-1}$$

sont déterminés ([1]) pour $k = 1\,(1)\,50$, on obtient les 51 premiers nombres de Bernoulli de l'ordre n sous une autre forme, à savoir

$$\binom{n-1}{k} B_k^{(n)} = \sum_{\nu=0}^{k-1} \binom{n}{2k-\nu} C_k^{\nu}.$$

3. Au sujet de la formule (5) nous avons eu un échange de correspondance avec M. L. Carlitz ([5]). Il suggère la voie suivante pour obtenir la formule (5).

A partir de la relation

$$\sum_{k=0}^{\infty} B_k^{(n)} \frac{x^k}{k!} = \left(\frac{x}{e^x - 1}\right)^n$$

qui définit le nombre $B_k^{(n)}$, on trouve après différentiation

$$\sum_k k\, B_k^{(n)} \frac{x^k}{k!} = n \left(\frac{x}{e^x - 1}\right)^n - n \left(\frac{x}{e^x - 1}\right)^n \frac{x\, e^x}{e^x - 1}.$$

Il s'ensuit de là

$$\frac{1 - e^{-x}}{x} \sum_k (n-k)\, B_k^{(n)} \frac{x^k}{k!} = n \sum_k B_k^{(n)} \frac{x^k}{k!}.$$

En égalant les coefficients devant x^k, on obtient précisément la formule (5).

(*) Séance du 20 juin 1960.

([1]) D. S. Mitrinović et R. S. Mitrinović, *Publications de la Faculté d'Électrotechnique*, Belgrade, série : Mathématiques et Physique, n° 34, 1960, p. 1-23; n° 43 (sous presse).

([2]) N. E. Nörlund, *Vorlesungen über Differenzenrechnung*, Berlin, 1924, p. 148.

([3]) D. S. Mitrinović et D. Djoković, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2110.

([4]) *Voir* ([2]), p. 459.

([5]) D'après L. Carlitz la formule (5) est probablement neuve et fort élégante.

(*Département mathématique, Faculté d'Électrotechnique, Université, Belgrade, Yougoslavie.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Propriétés du maximum de vraisemblance pour des processus laplaciens.* Note de (*) M. **Albert Hanen**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère une famille de fonctions aléatoires laplaciennes ne différant que par leurs points moyens. On observe une réalisation de l'une d'elles pendant un intervalle de temps fini. Sous certaines conditions portant sur l'ensemble des points moyens possibles, on montre l'existence et l'unicité de l'estimation la plus vraisemblable du point moyen, et l'on donne quelques propriétés.

On reprend les notations de la Note précédente. (²)

Théorème 3. — *Si* C *est un sous-espace vectoriel* T, *de dimension finie* r, $\subset D_1 \subset D$, *tel que, pour tout* $n > r$, T *et* $P_n(T)$ *ont même dimension, alors :*

1° $P_n(T)$ *est convexe fermé dans* $\mathcal{H}_n$.

2° $t_n^*(x)$, *projection de* $P_n(x)$ *sur* $P_n(T)$, *converge vers* $t^*(x)$, $\in T$, *au sens de la topologie définie par* (4). $t^*(x)$ *vérifie l'équation*

$$\langle\langle t^*(x), z \rangle\rangle = [x, \Gamma^{-1}_z] \qquad \text{pour tout } z \in T.$$

De plus, $P_n^{-1}(t_n^*(x)) \cap C$ *converge vers* $t^*(x)$ *au sens* (4).

On démontre alors le théorème

Théorème 4. — *Si* $C \subset T$, T *vérifiant les conditions du théorème précédent, et si* C *est convexe compact dans* D, *alors :*

1° (*a*) *et* (*b*) *sont vérifiées.*

2° $P_n^{-1}(u_n^*(x)) \to u^*(x)$, *projection sur* C *de* $t^*(x)$, *au sens de la topologie définie par* (4).

Étude de $u^*(x)$. — $u^*(x)$ est la valeur de ρ pour laquelle est minimale,

$$[t^*(x) - \rho. \Gamma^{-1}(t^*(x) - \rho)] \rightleftharpoons [\rho, \Gamma^{-1}\rho] - 2[t^*(x), \Gamma^{-1}\rho].$$

Mais

$$[t^*(x), \Gamma^{-1}\rho] = \langle\langle t^*(x), \rho \rangle\rangle = [x, \Gamma^{-1}\rho].$$

Alors $u^*(x)$ rend minimale l'expression $[\rho, \Gamma^{-1}\rho] - 2[x, \Gamma^{-1}\rho]$.

Dans un travail précédent (³), nous avions vu que, dans les conditions du théorème 4, $V_\rho(t, \omega)$ détermine une mesure μ_ρ sur $\mathcal{H}$, absolument continue par rapport à la mesure μ_0 déterminée sur $\mathcal{H}$ par $U(t, \omega)$,

$$\frac{d\mu_\rho}{d\mu_0}(x) = \exp[\Psi_\rho(x)] \qquad \text{où} \quad \Psi_\rho(x) = [x, \Gamma^{-1}\rho] - \frac{1}{2}[\rho, \Gamma^{-1}\rho].$$

On a immédiatement le

Théorème 5. — $u^*(x)$ *rend maximal* $(d\mu_\rho/d\mu_0)(x)$, *si* x *est la fonction observée.*

Nous appellerons dans la suite $u^*(x)$ l'estimation de ρ par la méthode du maximum de vraisemblance.

Étude du cas (¹) ou C = T, T vérifiant les conditions du théorème 3. — *Définition.* — Une méthode d'estimation linéaire de ρ est une

application linéaire continue de $\mathcal{H}$ dans T, pour les topologies induites par (3) sur $\mathcal{H}$ et T.

LEMME 1. — *Si* T *a r dimensions, il existe un système* $v_1, \ldots, v_r$ *de vecteurs de* T *tel que :*

$$(1) \qquad \langle\langle v_i, v_j \rangle\rangle = \delta_i^j = 1 \quad \text{si } i=j, \qquad 0 \quad \text{si } i \neq j;$$

$$(2) \qquad [v_i, v_j] = 0 \quad \text{si } i \neq j.$$

LEMME 2. — *Toute méthode d'estimation linéaire se met sous la forme* $x \to \sum_{i=1}^{r} [x, z_i]\, v_i$, *où* z_i *appartient à* $\mathcal{H}$, v_i *le système de vecteurs de* T *du lemme* 1.

Démonstration. — Soit f une méthode d'estimation linéaire de ρ, $x \to \langle\langle f_i(x), v_i \rangle\rangle$ est une application linéaire continue de $\mathcal{H}$ dans R, il existe donc $z_i \in \mathcal{H}$ telle que, pour tout x,

$$[z_i, x] = \langle\langle f(x), v_i \rangle\rangle$$

alors

$$f = \sum_{i=1}^{r} \langle\langle f(x)\, v_i \rangle\rangle\, v_i = \sum_{i=1}^{r} [z_i, x]\, v_i.$$

C. Q. F. D.

THÉORÈME 6. — *La méthode d'estimation linéaire du maximum de vraisemblance vérifie les propriétés suivantes :*

$$(\alpha) \qquad \mathrm{E}_\rho\; t^*(x) = \rho(t) \quad \text{p. s.};$$

$$(\beta) \qquad \mathrm{E}_\rho \| t^*(x) - \rho \|^2 \leq \mathrm{E}_\rho \| \rho^{**}(x) - \rho \|^2$$

où E_ρ *désigne l'espérance mathématique quand* x *est une réalisation de* V, ρ^{**} *est une méthode d'estimation linéaire de* ρ, *soumise seulement à la condition* (α), $\| x \| = [x, x]$.

Démonstration. — α. On a

$$t^*(x) = \sum_{i=1}^{r} [x, \Gamma^{-1} v_i]\, v_i.$$

Si x est une réalisation de V_ρ,

$$t^*(x) = \sum_{i=1}^{r} [\mathrm{U}(t, \omega), \Gamma^{-1} v_i] v_i + \sum_{i=1}^{r} [\rho, \Gamma^{-1} v_i]\, v_i; \quad \sum_{i=1}^{r} [\rho, \Gamma^{-1} v_i]\, v_i = \rho,$$

alors

$$\mathrm{E}_\rho t^*(x) = \rho.$$

β. Soit $z_i \in \mathcal{H}$. Posons $z_i = \Gamma^{-1} v_i + u_i$;

$$\mathrm{E}_\rho \| t^*(x) - \rho \|^2 = \mathrm{E} \left\| \sum_{i=1}^{r} [\mathrm{U}(t, \omega), \Gamma^{-1} v_i]\, v_i \right\|^2 = \sum_{i=1}^{r} \mathrm{E}[\mathrm{U}(t, \omega), \Gamma^{-1} v_i]^2 \| v_i \|^2$$

$$= \sum_{i=1}^{r} [v_i] \Gamma^{-1} v_i] \| v_i \|^2 = \sum_{i=1}^{r} \| v_i \|^2.$$

γ. ρ^{**} vérifie (α) $\rightleftharpoons \rho^{**}(x) = \sum_{i=1}^{i=r} [x, z_i]\, \varphi_i \Rightarrow \rho = \sum_{j=1}^{i=r} [\rho, z_i]\, \varphi_i$ pour tout ρ appartenant à T, $\rightleftharpoons \varphi_j = \sum_{i=1}^{r} [\varphi_j, z_i]\, \varphi_i$ pour tout $j \rightleftharpoons [\varphi_j, z_i] = \delta_i^j$,

$$E_\rho \| \rho^{**}(x) - \rho \|^2 = E \left\| \sum_{i=1}^{r} [U(t, \omega), z_i]\, \varphi_i \right\|^2 = \sum_{i=1}^{i=r} E[U(t, \omega), z_i]^2 \| \varphi_i \|^2 = \sum_{i=1}^{i=r} [z_i \Gamma z_i] \| \varphi_i \|^2.$$

en vertu du lemme 1.

Mais si l'on pose $z_i = \Gamma^{-1} \varphi_i + u_i$, $\Gamma z_i = \Gamma u_i + \varphi_i$. $[u_i, \varphi_j] = 0$, en vertu de ce que nous venons de trouver, pour tous i, j,

$$\begin{aligned}[z_i, \Gamma z_i] &= [\varphi_i, \Gamma^{-1} \varphi_i] + [u_i, \Gamma u_i] + [u_i, \varphi_i] + [\Gamma u_i, \Gamma^{-1} \varphi_i] \\ &= [\varphi_i, \Gamma^{-1} \varphi_i] + [u_i, \Gamma u_i] + 2 [u_i, \varphi_i] \\ &= [\varphi_i, \Gamma^{-1} \varphi_i] + [u_i, \Gamma u_i] \geqq [\varphi_i, \Gamma^{-1} \varphi_i],\end{aligned}$$

donc

$$E_\rho \| \rho^{**}(x) - \rho \|^2 \geqq \sum_{i=1}^{i=r} [\varphi_i, \Gamma^{-1} \varphi_i] \| \varphi_i \|^2,$$

mais

$$t^*(x) = \sum_{i=1}^{r} [x, \Gamma^{-1} \varphi_i]\, \varphi_i \Rightarrow E_\rho t^*(x) - \rho \|^2 = \sum_{i=1}^{i=r} [\varphi_i, \Gamma^{-1} \varphi_i] \| \varphi_i \|^2.$$

D'où finalement

$$E_\rho \| \rho^{**}(x) - \rho \|^2 \geqq E_\rho \| t^*(x) - \rho \|^2.$$

On montre aisément le

THÉORÈME 7. — *La méthode du maximum de vraisemblance fournit un résumé exhaustif pour la discrimination entre les mesures* μ_ρ.

(*) Séance du 8 juin 1960.
(1) MANN. H. B. *Sankhya* Vol. 13. Partie IV Juin 1954.
(2) A. HANEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4100.
(3) A. HANEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3950.

MÉCANIQUE. — *Résolution exacte de l'équation des plaques circulaires à épaisseur linéairement variable.* Note (*) de MM. **Roger Delchambre**, **Paul Janssens** et Mlle **Monique Vanbeckbergen**, présentée par M. Franz Van den Dungen.

1. On considère une plaque circulaire, à symétrie de révolution et à épaisseur linéairement variable.

La pente du feuillet moyen $\varphi(r)$ satisfait l'équation

$$\text{(1)} \qquad D\frac{d}{dr}\left\{\frac{d\varphi}{dr}+\frac{\varphi}{r}\right\}+\frac{d}{dr}\left\{\frac{d\varphi}{dr}+\gamma\frac{\varphi}{r}\right\}=-Q(r),$$

où γ, module de Poisson; $D = Eh^3/[12(1-\gamma^2)] = \beta h^3$; $h(r)$, épaisseur de la plaque à la distance r; $Q(r)$, effort tranchant par unité de longueur $=(1/2\pi r)\int_0^r 2\pi r\, p(r)\, dr$ et $p(r)$, charge à distance r.

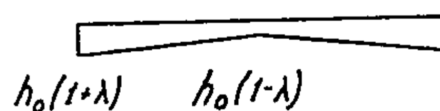


Fig. 1.

Dans le cas d'une plaque chargée uniformément ($Q = pr/2$) et encastrée sur le bord $\varphi(r = a) = 0$, Favre [1] a donné une solution approchée du problème. Il a choisi comme loi d'épaisseur (*fig.* 1)

$$\text{(2)} \qquad h(r)=h_0\left\{1+\lambda\left(2\frac{r}{a}-1\right)\right\}$$

et obtenu une valeur de φ en développant les coefficients de l'équation (1) et les solutions en série jusqu'au terme en λ^4. Il a ensuite calculé, à cette approximation, les moments radiaux et tangentiels, ainsi que l'équation du feuillet moyen déformé

$$\text{(3)} \qquad \zeta_0=-\int\varphi(r)\,dr.$$

2. Nous avons obtenu une solution exacte dans l'équation (1) ainsi que des expressions des moments et de ξ_0.

Adoptons comme loi de variation d'épaisseur

$$\text{(4)} \qquad h=\bar{h}_0+\alpha r \qquad \text{et posons} \quad \xi=\frac{r}{a}.$$

On retrouve la relation de Favre (2) si

$$\frac{\alpha a}{h_0}=\sigma=\frac{2\lambda}{1-\lambda}, \qquad \bar{h}_0=h_0(1-\lambda).$$

En adoptant ensuite la variable $z = 1 + (2\alpha r/h_0) = 1 + 2\sigma\xi$ et la fonction $\Phi = 2(1+z)\varphi(z)$, l'équation (1) se ramène à

$$\Phi'' + \frac{2z}{z^2-1}\Phi' + \left\{\frac{-4}{(z^2-1)^2} + \frac{3(\gamma-1)}{z^2-1}\right\}\Phi = \frac{-4Q}{\beta\alpha^2 h_0(1+z)^2} \tag{5}$$

dont le premier membre est précisément l'équation des fonctions de Legendre P_ν^2 et Q_ν^2 où ν dépend uniquement du coefficient de Poisson γ

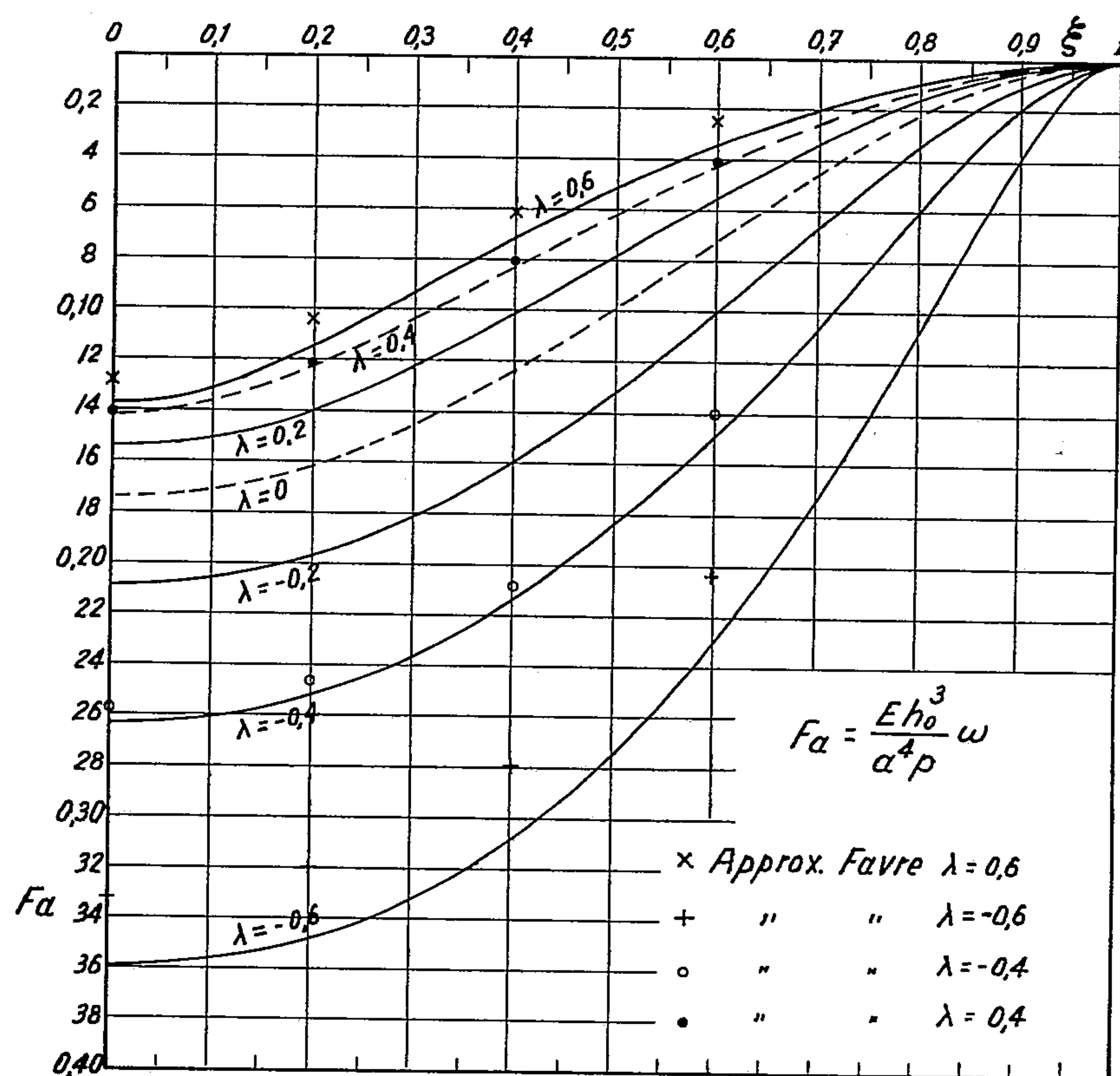


Fig. 2.

par la relation

$$\nu(\nu+1) = 3(1-\gamma). \tag{6}$$

Dans plusieurs cas de charge $p(r)$ l'équation peut être complètement intégrée par variation des constantes. Pour une charge uniformément répartie et $\varphi(0) = 0$ on obtient

$$\varphi(z) = \frac{\Lambda}{z+1}\left\{K P_\nu^2(z) + 3(1-\gamma)\left(\frac{z-1}{z+1}\right)\left(z + \frac{1+\gamma}{1-\gamma}\right)\right\}, \tag{7}$$

avec $\Lambda^{-1} = (3/p)\,\beta\alpha^3(1-\gamma)(1-3\gamma)$. K est une constante d'intégration dépendant des conditions aux limites sur le bord.

Il est ensuite aisé de déduire les autres expressions des moments, des tensions et de la forme du feuillet moyen pour lesquelles on obtient ainsi une expression exacte quel que soit λ.

3. *Cas particulier.* — Le cas de la plaque parallèle ($\lambda = 0$) est dégénéré, mais on peut retrouver aisément la solution exacte, ainsi que dans le cas $\lambda = 1$.

Un autre cas remarquable est celui où $\gamma = 1/3$ ($\approx$ laiton). Dans ce cas $\nu = 1$ et la solution donnée dégénère ($P_1^2 \equiv 0$). On trouve dans ce cas l'expression simple (plaque chargée uniformément)

$$\varphi(u) = \frac{Q}{36}\left\{ K\frac{u(3+2u)}{(1+u)^2} + \frac{16u^2+3u-6}{(1+u)^2} - \frac{6(1-2u)}{u}\log(1+u)\right\},$$

$u = (z - 1/2) = \sigma\xi$; Q, constante connue; K, constante d'intégration. Cette expression n'exige plus la tabulation de la transcendante P_ν^2.

4. *Application.* — Nous avons cherché l'équation du feuillet moyen déformé (3) à l'aide de la solution (7). On obtient ainsi, en adoptant la même fonction que celle représentée par Favre [(1), *fig.* 4, p. 325]

$$\text{(8)} \qquad \frac{Eh_0^3}{pa^4}\zeta_0 = \frac{1}{16}\left(\frac{1-\lambda}{\lambda^4}\right)\left(\frac{1+\gamma}{1-3\gamma}\right)(KI_1 + I_2),$$

avec

$$I_1 = \frac{1}{1+z}\{(\nu+1)P_{\nu+1}(z) - [(\nu+2)z+1]P_\nu(z)\} + 1,$$

$$I_2 = 3(1-\gamma)(z-1) + 6(2\gamma-1)\log\left(\frac{z+1}{2}\right) - 6\gamma\left(\frac{z-1}{z+1}\right),$$

K, constante d'intégration qui vaut, pour la plaque encastrée en ses bords

$$K = -\frac{6\sigma}{\sigma+1}\,\frac{(1-\gamma)\sigma+1}{P_\nu^2(1+2\sigma)}.$$

Nous avons représenté la fonction (8) pour $\gamma = 0,25$ et diverses valeurs du paramètre λ (*fig.* 2) et l'avons comparé à l'approximation obtenue par Favre.

Les écarts atteignent 10 % pour $\lambda = \pm 0,6$.

La tabulation des fonctions de Legendre a été effectuée par MM. Merlin et Deschepper (Soc. Belge Machines Bull.) sur la machine γET.

(*) Séance du 8 juin 1960.

(1) H. Favre, *Z. A. M. P.*, 1, 1950, p. 317.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur une onde moléculaire sphérique stationnaire.* Note (*) de M. **Raymond F. Simonin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On montre que les molécules superficielles d'une veine en régime d'écoulement uniforme, percutant un plan d'eau, sont transférées à la surface des bulles d'air, au cours de la genèse hydrodynamique de ces bulles. Le mouvement orbiculaire de transfert est une onde sphérique stationnaire. Les calculs font exclusivement appel aux équations classiques de cinématique. Les résultats obtenus coïncident totalement avec ceux obtenus antérieurement et utilisant la théorie moléculaire de la tension superficielle, exposée par Laplace dans son traité de Mécanique céleste.

On a vu que la percussion du plan d'eau d'un bassin par une veine d'eau de rayon j en régime d'écoulement uniforme à la vitesse géométrique $U = U_1$ dépouille la veine de sa couche capillaire en déprimant la surface du bassin suivant une zone sphérique de rayon R_1. La couche capillaire de la veine recouvre alors la surface déprimée avec la vitesse aréolaire constante de la veine $q_s = 2\pi j U_1$. L'aire spatiale balayée par les molécules superficielles est donc proportionnelle au temps.

L'accroissement d'aire $d\sigma$ de la surface déprimée Σ quand l'angle polaire θ d'une molécule varie de $d\theta$ s'écrit

$$d\sigma = -2\pi R_1^2 \sin\theta \, d\theta = -2\pi R_1 \, dz \qquad (dz < 0 \text{ si } d\theta > 0),$$

d'où

$$\Sigma = 2\pi R_1 \int_{z_0}^{z_1} dz = 2\pi R_1 (z_1 - z_0),$$

avec $z_0 = R_1 \cos\theta_0$, cote du plan de percussion; $z_1 = R_1 \cos\theta_1$, cote de la surface plane du bassin; θ_0 et θ_1, les angles polaires correspondants.

La vitesse aérolaire des molécules de la surface déprimée du bassin est

$$q_s = \frac{d\sigma}{dt} = -2\pi R_1 \frac{dz}{dt}$$

ou, en désignant par $v_z = V_1$, la composante axiale de la vitesse de ces molécules

$$-2\pi R_1 V_1 = 2\pi j U_1$$

qui donne

$$V_1 = -\frac{j}{R_1} U_1 = U_1 \sin\theta_0.$$

En prenant l'instant t_0 de la percussion comme origine des temps $t_0 = 0$, on a

$$V_1 \, dt = -dz.$$

Si t_1 est l'instant de passage des molécules à la surface du bassin et en posant $T_1 = t_1$ ou, par intégration $V_1 T_1 = z_1 - z_0$ ou, H_1 désignant la profondeur positive de la percussion $H_1 = z_0 - z_1$, on a

$$V_1 T_1 = -H_1 = -R_1 (\cos\theta_0 - \cos\theta_1).$$

Si $\zeta_1 = - H_1$, ζ_1 étant la hauteur du plan d'eau au-dessus du plan de percussion, on a $V_1 T_1 = \zeta_1$. Cette équation est celle de la propagation d'une onde sphérique stationnaire dirigée vers le haut, dont la longueur est $L_1 = 2\zeta_1$ et l'amplitude aréolaire Σ_1. Pour une autre vitesse uniforme de veine $U = U_2$ on aurait un rayon de zone R_2, une vitesse axiale V_2 et une durée T_2 pour $H = H_2$ et $\zeta = \zeta_2$.

L'équation différentielle générale du mouvement moléculaire est

$$jU + R^2 \sin\theta \frac{d\theta}{dt} = 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad dt = -\frac{R^2}{jU}\sin\theta\, d\theta,$$

dont l'intégrale indéfinie est $t = - R_2/jU\,(\cos\theta - \cos\theta_0)$ et qui, intégrée entre θ_0 et θ_1, donne l'intégrale générale

$$T = \frac{R^2}{jU}(\cos\theta_1 - \cos\theta_0) = \frac{R}{jU}\zeta.$$

T est la durée d'une période du mouvement orbiculaire des molécules superficielles ou

$$T = \frac{\Sigma}{2\pi jU} = \frac{2\pi R\zeta}{2\pi jU} = \frac{R\zeta}{jU} = \frac{\zeta}{\frac{j}{R}U} = \frac{\zeta}{V}$$

soit, en posant $\nu = 1/T$ la fréquence du mouvement aréolaire périodique $\nu = V/\zeta$ qui est une fréquence aréolaire et linéaire.

L'aire instantanée σ de la zone sphérique variable d'angle polaire θ en régime uniforme U de la veine passe par un maximum $\sigma = \Sigma$ pour $\theta = \theta_1$; soit $\Sigma = 2\pi R\zeta$.

L'aire de la surface déprimée Σ augmentant avec le paramètre U (en régime uniforme) passe par un maximum lorsque l'aire de la zone sphérique Σ de rayon R est égale à l'aire de l'hémisphère de rayon R, c'est-à-dire quand $R = \zeta$. Cette valeur maximale $\Sigma = \Sigma_M$ a lieu pour une vitesse d'écoulement $U = U_j$. Le rayon R passe alors par la valeur $R_m = \zeta_M$ pour un angle polaire $\theta_1 = \theta_M$ et l'on a

$$\Sigma_M = 2\pi R_m^2 \qquad \text{et} \qquad R_m = R_m(\cos\theta_M - \cos\theta_0).$$

Soit

$$\varepsilon = R_m - R_m\cos\theta_0 = R_m(1 - \cos\theta_0)$$

la hauteur de la calotte sphérique comprise dans la veine. On a alors

$$z_1 = -\varepsilon \qquad \text{et} \qquad z_0 = R_m\cos\theta_0.$$

D'où $z_1 - z_0 = -(\varepsilon + R_m\cos\theta_0) = - R_m$ qui entraîne $-\pi/2 = \theta_0 - \theta_M$, c'est-à-dire $\theta_1 = \theta_M = \theta_0 + \pi/2$.

L'aire de la surface déprimée Z (U) étant maximale avec $U = U_j$, on en déduit que $d(\Sigma(U_j)) = 0$ et l'on a

$$\Sigma(U_j) = \Sigma_M = 2\pi R_m \zeta_M = 2\pi R_m^2$$

et $U_j = R_m^2/j$ qui est la vitesse géométrique critique de la veine de rayon j. Si C (U) représente la capacité du segment sphérique limité par les plans $z = z_1$, $z = z_0$, alésé par la veine, l'aire latérale Z (U) passant par un maximum, il en est ainsi de C (U). Et l'on a $dC(U) = 0$, $d\Sigma = 0$, c'est-à-dire que

$$d\Sigma(U_j) = 0, \qquad dC(U_j) = 0 \qquad \text{et} \qquad C(U_j) = C_M = \text{Cte}.$$

D'autre part, si $d\Sigma(U) = 0$ pour $U = U_j$, on a également $d(R^2(U)) = 0$ pour $U = U_j$, c'est-à-dire pour $R = R_m$, $\zeta = \zeta_M = R_m$ et R_m est le rayon de l'hémisphère dont l'aire $2\pi R_m^2 = 2\pi j U$ qui est celle d'une sphère de rayon fixe λ telle que $2\pi R_m^2 = 4\pi\lambda^2$ ou $2\lambda^2 = R_m^2$ et $\lambda = R_m/\sqrt{2} = R_m\sqrt{2}/2$. Mais $\zeta = R_m$ représente la demi-longueur $L_M/2$ de l'onde sphérique telle que $L_M/2 = \zeta_M = R_m$ dont l'aire est Σ_M. On a donc $L_M = 2\zeta_M = 2R_m$, c'est-à-dire $R_m = \lambda\sqrt{2}$ et $L_M = 2\sqrt{2}\,\lambda$.

Pour une vitesse géométrique $U \geq 2\,U_j$ l'aire balayée par les molécules est au moins celle d'un trajet axial d'une longueur d'onde L_M, soit :

1° La zone sphérique *ouverte* de rayon $R_m = \zeta_M = L_M/2$, d'aire Σ_M et de capacité C_M limitée par le plan du bassin;

2° La zone sphérique inférieure *fermée* co-axiale à la première, formée sitôt la percussion, sous l'angle polaire θ'_0 de rayon r, de hauteur $L_M/2 = R_m$ d'aire Σ_M de capacité C_M. Ces grandeurs sont liées par les relations $\sin\theta'_0 = j/r$, $T'_m = T_m$, $\zeta_M = r^2\cos\theta'_0$ conduisant à $r^2 = (\lambda^2/2) + j^2$. Cette zone contient le cylindre d'eau $\pi j^2 \zeta_M$ qui, éjecté par son énergie cinétique sitôt la fermeture, alors que $d\Sigma = 0$ et $dC = 0$ entraîne une sphère de rayon b tel que $b^2 = \lambda/2$ qui est le rayon d'une bulle libre au moment de sa genèse, soit

$$b = \frac{\lambda\sqrt{2}}{2} = \frac{R_m}{2} = \frac{L_M}{4}.$$

On tire enfin l'équation générale du mouvement moléculaire

$$t = k\,T_M = \frac{k\lambda^2}{jU},$$

k étant un nombre quelconque.

Cette théorie moléculaire exclusivement cinématique de la genèse hydrodynamique de bulles d'air dans l'eau, sans frottement des fluides, au cours d'un mouvement ondulatoire stationnaire, confirme en la précisant la théorie faisant appel aux équations de Laplace et qui a fait l'objet de Notes antérieures.

(*) Séance du 20 juin 1960.

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : étude des oscillations libres.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Au cours de la dernière réunion de l'American Society of Mechanical Engineers à New-Jersey (décembre 1959), le Docteur C. Jaeger [1] a mis l'accent sur la nécessité de définir un « facteur de stabilité » lié à toute section adoptée pour une chambre d'équilibre. Car, depuis l'étude de base de Thoma [2], un grand nombre d'études théoriques et de vérifications expérimentales — tant au laboratoire qu'au chantier — ont été réalisées qui montrent pertinemment que suivant les cas on peut s'écarter franchement de la section de Thoma (exemple de Jouques) ou au contraire être forcé de s'y maintenir (exemple de Cordeac). Le problème est loin d'être simple et il apparaît que les définitions des pertes de charge et les lois régissant les asservissements adoptés jouent un rôle primordial. Nous avons retenu comme particulièrement suggestive, au cours de la discussion qui a suivi la Communication de MM. Chevalier et Hug [3], la nécessité, suivant l'avis de M. Ailleret, d'étudier une centrale « juste à la limite de l'instabilité » par une sorte de méthode des perturbations.

Mais, puisqu'il est unanimement admis que les fonctionnements observés pour les divers types existants sont « fortement teintés » de marche à vannage bloqué, il nous semble intéressant d'épuiser d'abord aussi complètement que possible, le problème d'une cheminée fonctionnant en écoulement libre, indépendamment de tout asservissement. L'étude des oscillations d'un tel système, intuitivement stable, doit fournir une indication précieuse sur le degré d'autostabilité de la cheminée et, par voie de conséquence, permettre de prévoir une loi de vannage de manière à *maintenir* cette stabilité avec des sections bien inférieures aux sections usuellement admises.

Le problème général que nous proposons est à trois dimensions. Nous en avons fait une étude complète dans l'espace (W, Q, Z) que nous publierons prochainement. Nous présentons ici une « projection » sur le plan W, Z, moyennant l'approximation

$$Q = KH_n^{\frac{1}{2}} \qquad (H_n, \text{ hauteur nette}).$$

Cette loi, qui n'est en fait qu'une intégration approchée de la troisième équation différentielle du problème général, fournit néanmoins des résultats intéressants quant à la nature des oscillations.

2. Les équations sont les suivantes :

$$(1) \qquad \begin{cases} fW = FV + Q, \\ \dfrac{L}{g}\dfrac{dW}{dt} + Z + PW^2 = 0, \\ Q = K\,H_n^{\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

L'étude hydraulique de la conduite forcée montre que cette dernière équation peut s'expliciter ainsi :

$$(2)\qquad \begin{cases} Q = \mu(H+Z)^{\frac{1}{2}}, \\ \dfrac{1}{\mu^2} = \lambda + \dfrac{1-a^2}{2ga^2\varphi^2}; \end{cases}$$

φ, section de la conduite;
$S = a\varphi$, section vannée;
λ, perte de charge dans la conduite.

3. Topologiquement, le système non linéaire des équations différentielles présente un seul point singulier pour $W > 0$. Il n'y a pas de courbe frontière. Donc absence de non-linéarité forte qui permet de linéariser le système au point singulier dont les coordonnées sont :

$$W_0 = (\gamma H)^{\frac{1}{2}}, \qquad Z_0 = -\gamma PH, \qquad \gamma = \frac{\mu^2}{f^2 + \mu^2 P}.$$

Les relations obtenues sont exactes pour de faibles amplitudes, et réalisent une très bonne approximation pour les grandes amplitudes (nombreuses vérifications graphiques).

4. L'oscillateur équivalent satisfait à l'équation différentielle

$$\ddot{z} + 2\beta\dot{z} + \omega_0^2 z = 0, \qquad z = Z - Z_0;$$

$$(3)\qquad \begin{cases} 2\beta = \dfrac{2g}{L}(PH)^{\frac{1}{2}}\sin\alpha\left(1 + \dfrac{F_C}{2F\cos^2\alpha}\right), \qquad F_C = \dfrac{Lf}{2gPH}, \qquad \gamma P = \sin^2\alpha; \\ \omega_0^2 = \dfrac{gf}{LF}\,\dfrac{1}{\cos^2\alpha}. \end{cases}$$

D'où l'on peut déduire la pseudo-période des oscillations amorties $\omega^2 = \omega_0^2 - \beta^2$, ainsi que le décrément $d = 2\beta/\omega$. Il est intéressant de noter les résultats dans le cas d'une section de Thoma. On trouve

$$(4)\qquad \begin{cases} \omega^2 = \dfrac{g^2 PH}{L^2}A^2, \qquad A^2 = \dfrac{4(1+\cos^4\alpha)\cos^2\alpha - \sin^2\alpha}{4\cos^4\alpha}, \\ d = \dfrac{2B}{A}, \qquad B = \dfrac{(1+2\cos^2\alpha)\sin\alpha}{2\cos^2\alpha}. \end{cases}$$

Si l'on choisit $d = (3/\sqrt{2})\,\alpha$, cette loi linéaire est vérifiée à moins de 6 % pour $\alpha < 30°$.

5. L'étude de l'amortissement, dans le cas général, montre qu'il existe une zone (ensemble de valeurs de F) pour laquelle le système stable donne lieu à des oscillations. En dehors de cette zone, on constate un régime apériodique. Intuitivement, on peut imaginer qu'un tel régime apériodique existe pour F très faible (cas d'un tube de Pitot) et pour F très grand (cas d'un réservoir). Les valeurs critiques F_i sont définies par

$$(5)\qquad F_{1,2} = \frac{F_C}{2}\left(\frac{\sin\alpha}{\cos\alpha(1\pm\cos\alpha)}\right)^2.$$

Elles sont inverses dans une inversion de pôle O et de puissance

$$F_C^{+2} = \left(\frac{F_C}{2\cos^2\alpha}\right)^2.$$

6. La nouvelle section F_C^+ ainsi définie peut être supérieure ou inférieure à la section de Thoma suivant la valeur relative de $f^2/\mu^2 P$ par rapport à l'unité. Elle caractérise l'amortissement minimal qu'on puisse obtenir, et le décrément vaut alors

$$(6) \qquad d = 2\,\mathrm{tg}\,\alpha.$$

7. On notera également que, dans le cas de faibles pertes de charge (α faible), les résultats précédents se simplifient :

$$(7) \qquad \begin{cases} \omega^2 = \dfrac{gf}{LF}(1-\alpha^2), \\ d = 2\alpha[F], \qquad [F] = \dfrac{F + F_C^+}{2\sqrt{FF_C^+}}. \end{cases}$$

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) C. Jaeger, *A review of surge tank stability criteria* (*Congrès annuel de la Société Américaine des Ingénieurs Mécaniciens*, New-Jersey, décembre 1959).

(2) D. Thoma, *Zur Theorie des Wasserschlosses bei selbstatig geregelten Turbinen*, Oldenburg, Munchen, 1910.

(3) J. Chevalier et M. Hug, *Essais de la cheminée d'équilibre de Cordeac en ce qui concerne la condition de Thoma* (*La Houille Blanche*, n° 6, décembre 1957).

HYDRAULIQUE. — *Sur le calcul de la masse virtuelle d'un navire animé d'un mouvement oscillatoire en profondeur finie.* Note (*) de M. **Jean Sommet**, transmise par M. Henri Villat.

Les équations du mouvement du centre de gravité d'un navire peuvent être formées commodément lorsqu'on a déterminé ce qu'on est convenu d'appeler la masse virtuelle de la carène [*cf.* (1) et (2)] (3). On se propose d'évaluer celle-ci dans le cas d'un navire animé d'un mouvement oscillatoire horizontal dans son plan longitudinal. Ce résultat s'applique en particulier aux mouvements des navires amarrés dans un port soumis à des seiches.

La résistance R que le navire éprouve dans son mouvement à l'instant t s'écrit [*cf.* (4), nous reprenons toutes les notations de ce travail] :

$$(1)\qquad R = -2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{0}^{-h}\delta p\,\frac{\partial y}{\partial x}\,dx\,dz = 2\rho\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{0}^{-h}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial t}\right)_{y=0} f(xz)\,dx\,dz.$$

Rappelons que $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3$, tels que $\partial\Phi_1/\partial t$ et $\partial\Phi_3/\partial t$ sont en quadrature avec la vitesse du navire. Les termes de pression correspondants sont donc en phase avec l'accélération et traduisent un accroissement fictif de l'inertie du navire.

La masse induite, ou masse ajoutée, du navire est alors donnée par

$$(2)\qquad m = \frac{2\rho}{C}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{0}^{-h}(\varphi_1+\varphi_3)\,f(xz)\,dx\,dz,$$

où $\Phi_j = \varphi_j\,(xyz)\,e^{-ikt}$, φ_1 et φ_3 ont été explicités dans (4).

Posons

$$(3)\qquad \begin{cases} I_n = \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{0}^{-h} f(xz)\cos p_n(z+h)\cos sx\,dx\,dz \\ J_n = \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{0}^{-h} f(xz)\cos p_n(z+h)\sin sx\,dx\,dz \end{cases}\qquad (n = 1, 2, \ldots, \infty)$$

et soient I_0 et J_0 les intégrales introduites dans (3) correspondant à p_0.

On a alors

$$(5)\qquad \boxed{m = +\frac{4\rho}{\pi}\left[\sum_{n=0}^{\infty}\left(\int_{s=0}^{\infty}\frac{I_n^2+J_n^2}{h_n r'_n}\,ds\right) + \int_{s=p_0}^{\infty}\frac{I_0^2+J_0^2}{h_0 r'_0}\,ds\right]},$$

où

$$h_n = h_0\left(1+\frac{\sin 2p_n h}{2p_n h}\right);\qquad r'_n = \sqrt{s^2+p_n^2};\qquad p_n\,\mathrm{tg}\,p_n h = -\frac{k^2}{g};$$
$$h_0 = h\left(1+\frac{\mathrm{sh}\,2p_0 h}{2p_0 h}\right);\qquad r_0 = \sqrt{s^2-p_0^2};\qquad p_0\,\mathrm{th}\,p_0 h = \frac{k^2}{g}.$$

Ainsi, la masse induite est, en général, fonction non seulement des formes du navire, mais aussi de la fréquence du mouvement, par l'intermédiaire de p_n et p_0.

Toutefois, on sait [*cf.* ([3])] que pour k grand et k petit, elle devient pratiquement indépendante de la période.

C'est dans ces deux éventualités que nous avons explicité, pour quelques formes particulières de carènes, l'expression de m.

Cas de la fréquence faible. — On considère une carène à *lignes d'eau polygonales* (*fig.* 1) que nous supposerons d'abord à *murailles verticales*

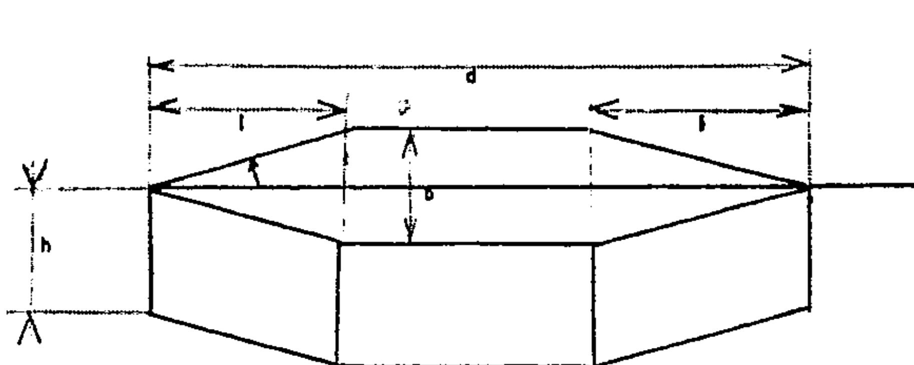


Fig. 1.

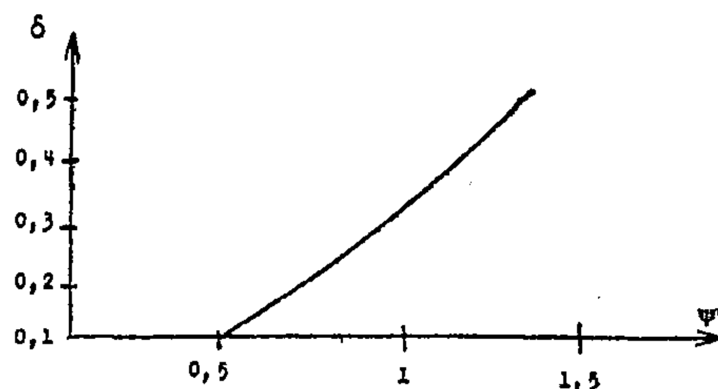


Fig. 2.

descendant jusqu'au fond.

Posons

$$\gamma = \frac{b}{2l}.$$

Il vient alors

$$J_n = -\frac{2\gamma h}{s}\,\frac{\sin p_n h}{p_n h}\left[\cos s\frac{d}{2} - \cos s\left(\frac{d}{2} - l\right)\right],$$

$$J_0 = -\frac{2\gamma h}{s}\,\frac{\operatorname{sh} p_0 h}{p_0 h}\left[\cos s\frac{d}{2} - \cos s\left(\frac{d}{2} - l\right)\right].$$

Si h/L est petit, on peut écrire

$$p_0 \# \frac{k}{\sqrt{gh}}, \qquad p_n \# \frac{1}{h}(n\pi - \varepsilon_n), \qquad \text{avec} \quad \varepsilon_n \# \frac{k^2 h}{\pi n g} = \left(\frac{h}{L}\right)^2 \frac{4\pi}{n}$$

et, par suite,

$$(6) \qquad \boxed{m = \frac{8\rho}{\pi}\gamma^2 h\left[\frac{2k^4h^4}{\pi^6 g^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n^6}\left(\frac{\pi^2 n l}{2h} - 1\right) + \frac{1}{2}dl\,\varphi(\delta)\right]},$$

où

$$\delta = \frac{l}{d} \qquad \text{et} \qquad \varphi(\delta) = \frac{1}{\delta}\operatorname{Log}\frac{(1-2\delta)^{\frac{1}{2}}}{1-\delta} - 2\operatorname{Log}\frac{1-2\delta}{1-\delta} + \delta\operatorname{Log}\frac{(1-2\delta)^2}{(1-\delta)\delta}.$$

L'expression de m est valable avec une approximation inférieure à 10 % si

$$(7) \qquad \frac{h}{L} < 0{,}09\left(\text{ou } \frac{T^2}{h} > 13{,}4 \text{ avec } h \text{ en mètres}\right) \qquad \text{et} \qquad \frac{d}{L} \leqq 0{,}2.$$

Ces inégalités sont généralement satisfaites dans les bassins portuaires pour des oscillations du type « seiches ». Dans ces conditions, la série figurant dans (3), qui converge rapidement, a une somme négligeable vis-à-vis

du deuxième terme (< 1 %) et l'on peut écrire

$$m = \frac{4\rho}{\pi}\gamma^2 h\, dl\, \varphi(\delta). \tag{4}$$

Le coefficient de masse induite $\mu = m/M$ (M, masse du navire) s'écrit dans ce cas :

$$\mu = \frac{2}{\pi}\gamma\,\psi(\delta), \qquad \text{où} \quad \psi(\delta) = \frac{1}{1-\delta}\varphi(\delta). \tag{8}$$

La figure 2 donne le graphique des variations de $\Psi(\delta)$.

Si d/L et h/L dépassent les limites (7), il est nécessaire d'introduire deux termes correctifs :

$$m = m_0\left[1 - C_1\left(\frac{h}{L}\right) + C_2\left(\frac{d}{L}\delta\right)\right], \tag{9}$$

où m_0 est défini par (4) et où

$$C_1\left(\frac{h}{L}\right) = \frac{4\pi^2}{3}\left(\frac{h}{L}\right)^2,$$

$$C_2\left(\frac{d}{L}\right) = \left(2\pi\frac{d}{L}\right)^2 \frac{2}{\delta\,\varphi_1(\delta)}\left\{6\delta^2(1-\delta)^2\left[0{,}035 - 0{,}02\,\mathrm{Log}\left(2\pi\frac{d}{L}\right)\right] - 0{,}020\,\varphi_2(\delta)\right\},$$

avec

$$\varphi_2(\delta) = \frac{1}{2}(1-2\delta)^4\,\mathrm{Log}(1-2\delta) - (1-\delta)^4\,\mathrm{Log}(1-\delta) - \delta^4\,\mathrm{Log}\,\delta.$$

Les limites de validité de C_1 et C_2 n'ont pas encore été déterminées.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) H. Lamb, *Hydrodynamics*, 6e éd., New-York.
(2) G. Birkhoff, *Hydrodynamique*, Dunod, Paris, 1955.
(3) Masse virtuelle = masse induite (ou ajoutée) + masse du navire.
(4) J. Sommet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 415.
(5) G. Weinblum, *On hydrodynamic masses*, D. T. M. B., Rep. 809, avril 1952.

(Société Grenobloise d'Études et d'Applications hydrauliques, Laboratoire de Mécanique des fluides de l'Université de Grenoble.)

HYDRAULIQUE. — *Étude en valeurs adimensionnelles des courbes de remous dans les galeries cylindriques à profil circulaire.* Note de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Par utilisation des grandeurs adimensionnelles la détermination des courbes de remous en galerie cylindrique à profil circulaire ne dépend que de deux paramètres fondamentaux. Des abaques obtenus par intégration numérique permettent de déterminer toute courbe de remous.

Moyennant les hypothèses habituelles, faible courbure des filets liquides, mouvement par tranches, on obtient les équations suivantes qui régissent le mouvement en régime graduellement varié

(1) $$Q = v\Sigma = \text{Cte},$$

(2) $$v\frac{\partial v}{\partial x} + kV^2 = -\frac{g}{b}\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial x}\right) + gi,$$

avec les notations classiques :

x, élongation repérant la position de la section ;

Σ, section mouillée ;

b, largeur au miroir ;

v, vitesse ;

k, coefficient approprié de perte de charge ;

i, pente du radier.

La ligne d'eau obtenue par intégration de l'équation (2) dépend de six paramètres :

Φ, le diamètre fixant la dimension de la section ;

L, longueur de la galerie ;

i, pente de la galerie ;

k, coefficient de perte de charge ;

Q, débit ;

H_{aval}, indiquant le niveau dans la section de sortie.

En utilisant les valeurs réduites

$$x' = \frac{x}{L}, \qquad b' = \frac{b}{\Phi}, \qquad \sigma = \frac{\Sigma}{\Phi^2}, \qquad v' = \frac{v}{V}, \qquad q = \frac{Q}{V\Phi^2},$$

avec $g\Phi/V^2 = 1$, on obtient

(3) $$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{ai - kL\dfrac{q^2}{\sigma^2}}{\dfrac{1}{b'} - \dfrac{q^2}{\sigma^3}}.$$

Pour la définition du paramètre k on utilise la formule de Strickler :

$$j = \frac{v^2}{k_s^2 \mathcal{R}^{\frac{4}{3}}}, \qquad \text{d'où} \qquad k = \frac{g}{k_s^2 \mathcal{R}^{\frac{4}{3}}}.$$

Mais en exprimant $\mathcal{R}$ à l'aide de la variable réduite

$$k = \frac{g}{k_s^2 \Phi^{\frac{4}{3}}} \frac{1}{r^{\frac{4}{3}}}, \qquad k\mathrm{L} = \frac{ga}{k_s^2 \Phi^{\frac{1}{3}}} \frac{1}{r^{\frac{1}{3}}}.$$

En désignant par R la quantité

$$\mathrm{R} = \frac{k_s^2 \Phi^{\frac{1}{3}}}{g}$$

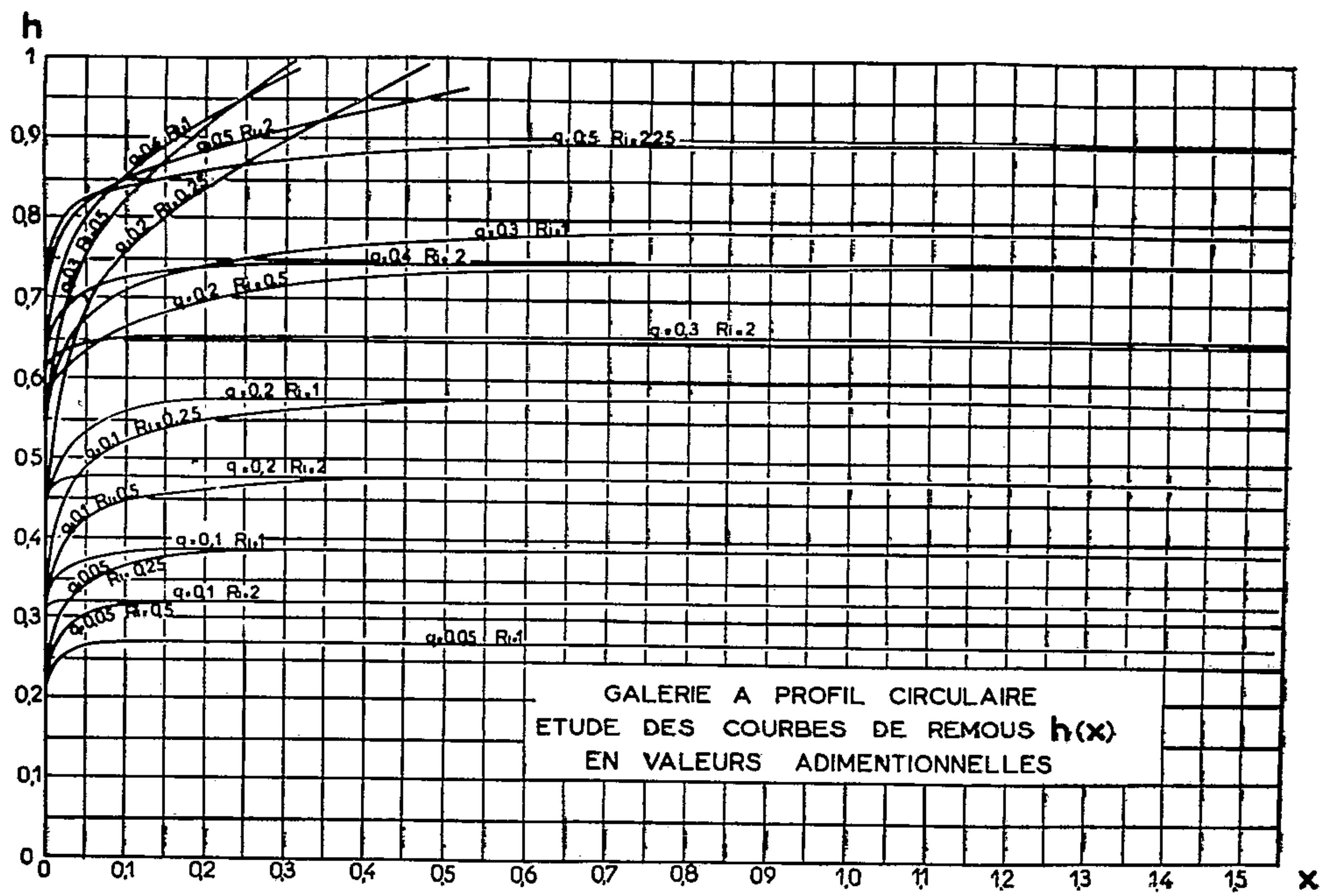


Fig. 1.

et en portant dans l'équation (3) avec $\mathrm{A} = ai$, il vient

$$(4) \qquad \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{\mathrm{A}\sigma\left(\sigma^2 - \frac{q^2}{\mathrm{R}_i} r^{-\frac{4}{3}}\right)}{\frac{\sigma^3}{b'} - q^2}.$$

L'intégration de (4) fait intervenir quatre paramètres :

— les coefficients de l'équation différentielle :

$\mathrm{A} = ai$;

q, valeur réduite du débit;

R_i, facteur dépendant de la pente, de la rugosité et du diamètre de la galerie;

— la condition à l'extrémité aval.

Dans une étude systématique on peut réduire encore le nombre de paramètres fondamentaux.

La courbe $\sigma(x)$ est définie à une translation près et σ_{aval} (ou H_{aval}) n'est pas un paramètre fondamental.

Le paramètre A n'est pas non plus fondamental car

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{A\sigma\left(\sigma^2 - \frac{q_2}{R_i}r^{-\frac{4}{3}}\right)}{\frac{\sigma^3}{b'} - q^2} = Af(\sigma,\, q,\, R_i),$$

la relation ci-dessus définit, si A varie, une affinité orthogonale suivant les x.

En définitive, une étude générale des courbes de remous dans une galerie circulaire exige seulement de faire varier deux paramètres q et R_i.

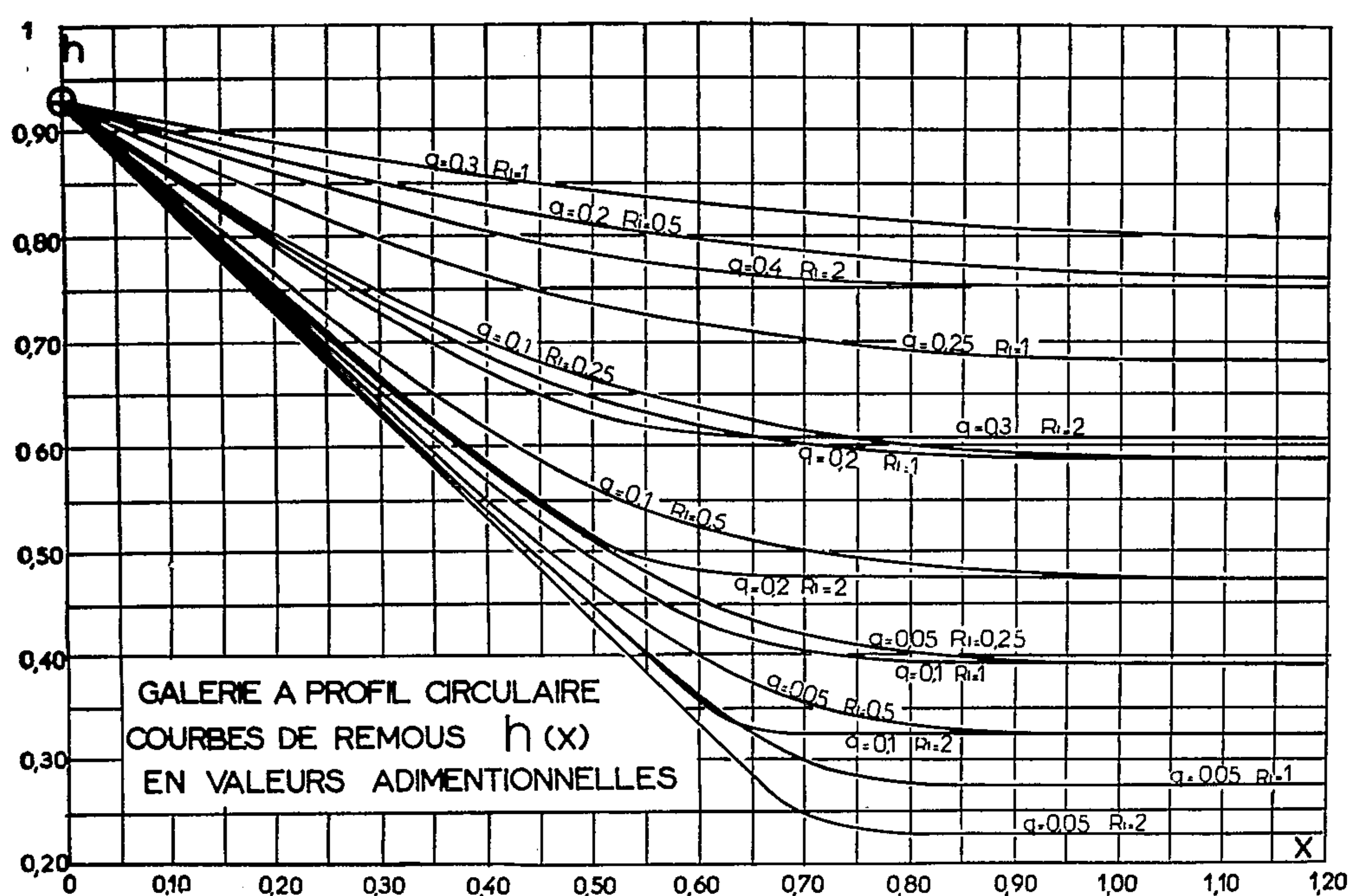


Fig. 2.

Nous avons procédé à l'intégration numérique de l'équation (4) et nous avons construit les abaques (*fig.* 1 et 2) permettant d'obtenir très rapidement la ligne d'eau d'un écoulement dans une galerie à profil circulaire.

La méthode est valable pour d'autres formes de profil. Ainsi pour les canaux à section trapézoïdale il suffit d'introduire un troisième paramètre : le fruit des berges.

Si l'on veut tenir compte du coefficient de répartition des vitesses α et du coefficient de pression β il suffit de prendre comme paramètres

$$q' = q\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}, \qquad A' = \frac{A}{\beta}.$$

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Les propriétés mécaniques d'un sol après injection d'une solution de silicate et bicarbonate de sodium* Note (*) de MM. **Jean Biarez** et **Gérard Biguenet**, présentée par M. Albert Caquot.

Nous avons étudié en laboratoire les propriétés mécaniques de différents matériaux peu cohérents après mélange de solutions de silicate et bicarbonate de sodium de concentrations variables. Les essais ont été faits avec un sable propre sans cohésion; la solution était en quantité suffisante pour remplir tous les vides.

Nous avons fait varier la concentration volumétrique $1/\beta$ de la solution en silicate à 38° B et le rapport α du poids de bicarbonate sec exprimé en grammes au volume de silicate exprimé en centimétres cubes, ces notations étant celles utilisées par les spécialistes des injections.

Nous avons étudié en fonction des paramètres α et β les variations du temps de prise de la solution, de la cohésion du matériau qui a reçu l'injection et de sa perméabilité.

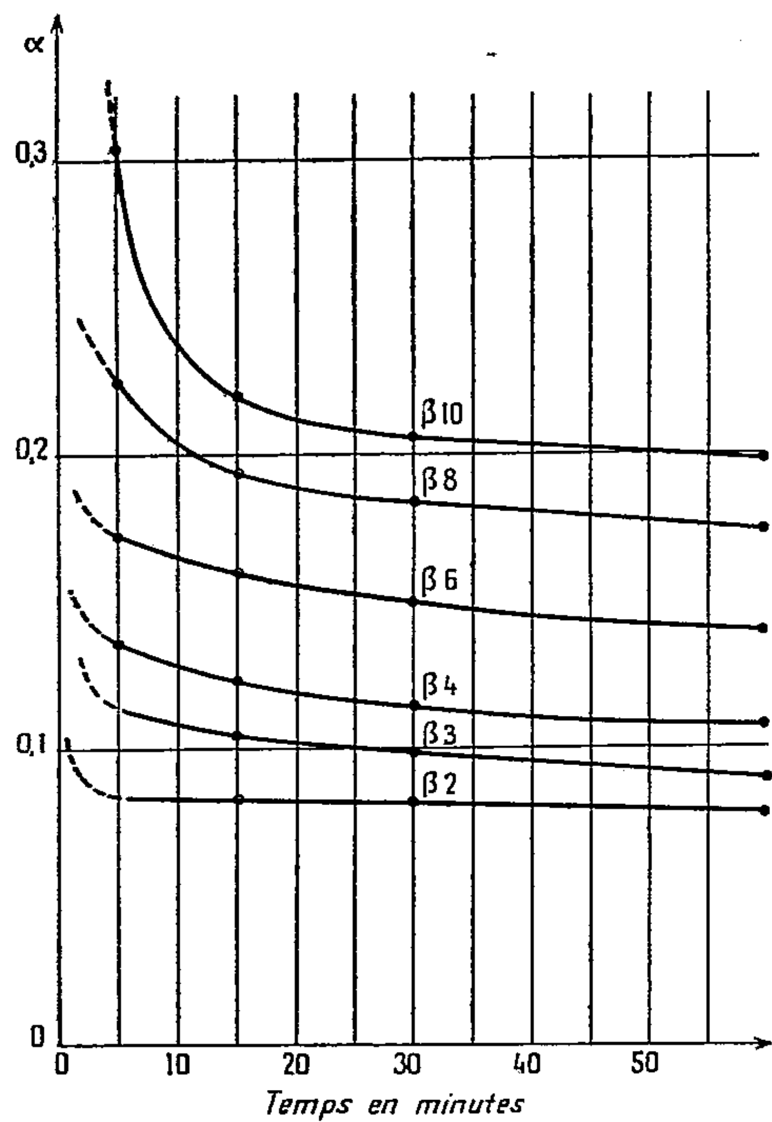
Temps de prise. — Il est intéressant d'obtenir un temps de prise qui ne soit pas trop court afin de permettre le déroulement des opérations d'injection. Les résultats sont portés dans la figure 1. Ils montrent que : pour une concentration en bicarbonate donnée, il est possible d'ajuster le rapport α pour obtenir un temps de prise de quelques minutes, mais qu'au-dessus d'un temps de prise de 20 mn, il devient très difficile de choisir la valeur de α qui donnera le temps de prise désiré.

Cohésion et angle de frottement. — Ces grandeurs ont été déterminées par essai triaxial. L'angle de frottement est peu affecté par la proportion de silicate. La résistance à la compression simple augmente avec la concentration de silicate comme le montre la figure 2. Il est à noter que la résistance à la compression simple du gel obtenu après prise d'une solution est toujours au moins 10 fois plus faible que celle du sable injecté avec la même solution.

Si les échantillons avec silicate sont écrasés puis recompactés à la même densité, on obtient une faible résistance mécanique due aux tensions superficielles du liquide intergranulaire; cette résistance est indépendante de la concentration en silicate.

Perméabilité. — Un premier résultat indique que la perméabilité diminue très vite lorsque la concentration de la solution injectée augmente (*fig.* 3) de 5.10^{-4} à 5.10^{-7} cm/s lorsque la concentration varie de 0 à 6, la perméabilité du gel étant 10^{-10} cm/s malgré une certaine dispersion des résultats.

Au cours des essais qui ont duré plusieurs mois, nous avons constaté une augmentation de la perméabilité avec le temps et aussi avec le gradient



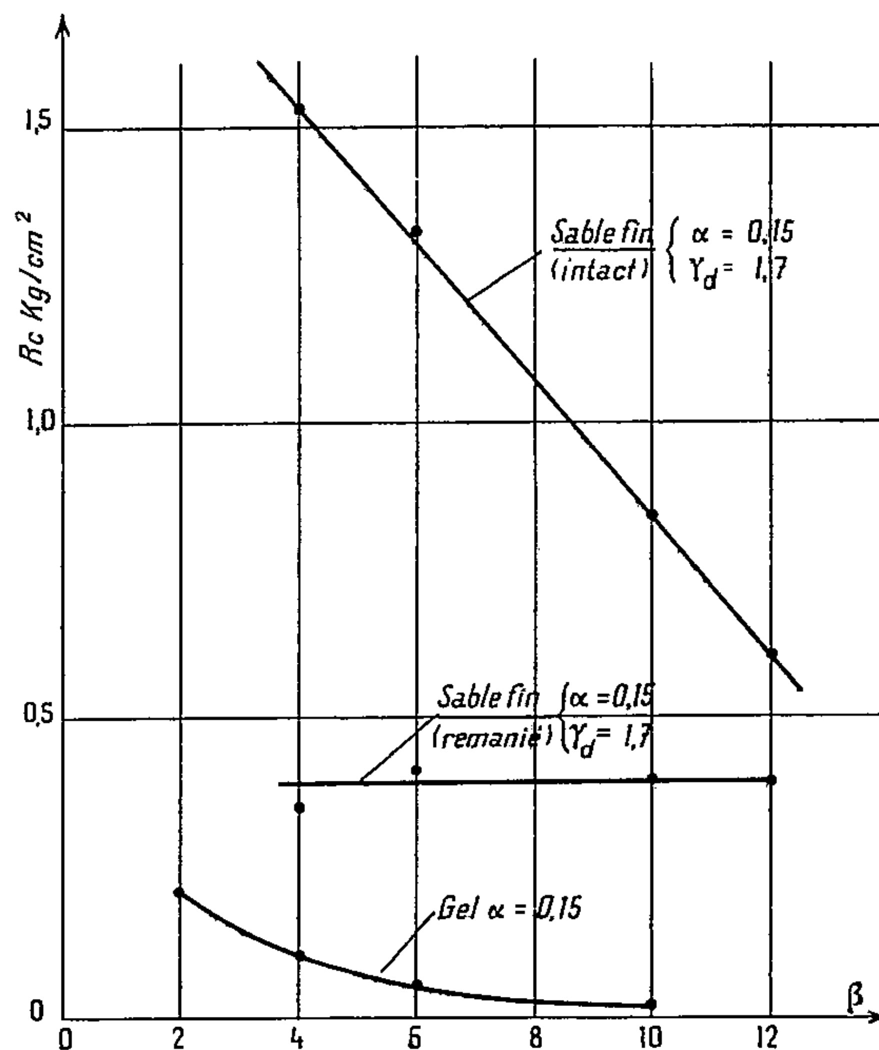
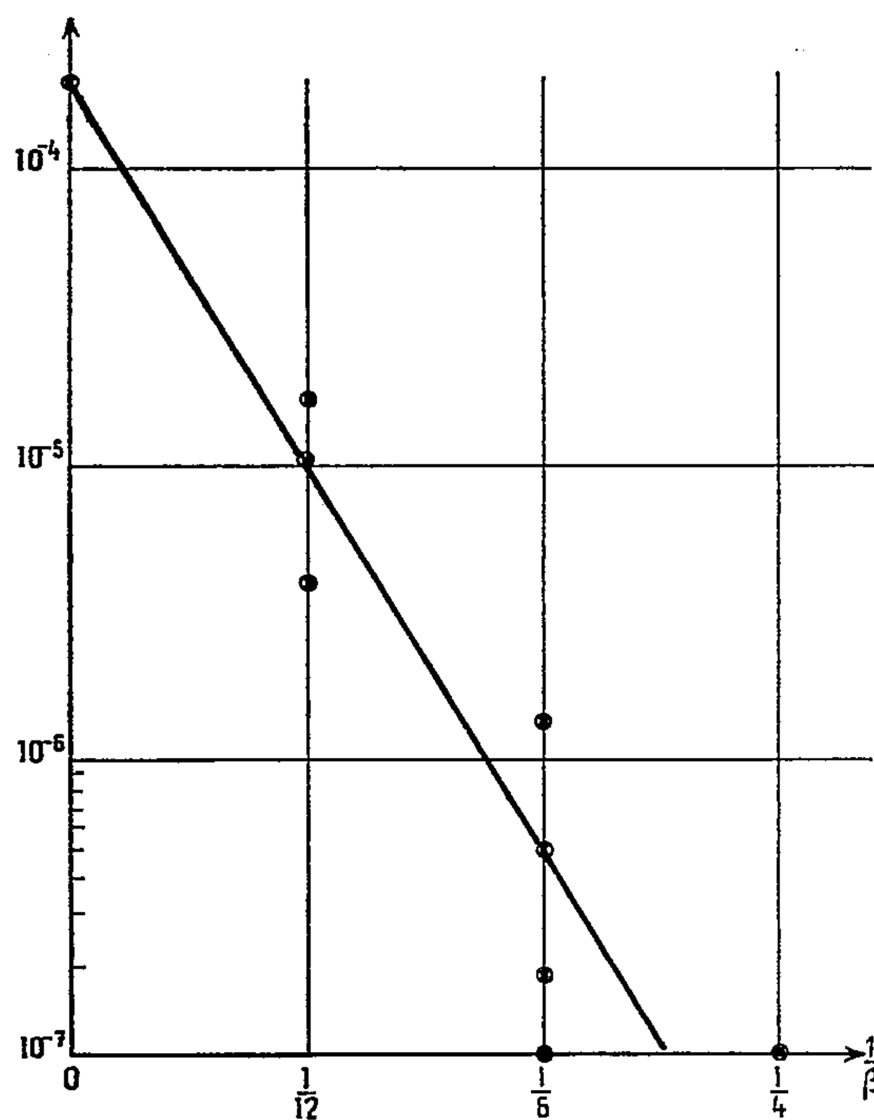


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du temps de prise en fonction de α pour différentes valeurs de β.
Fig. 2. — Résistance à la compression simple : du gel de silice, du sable imprégné de gel en fonction de β.



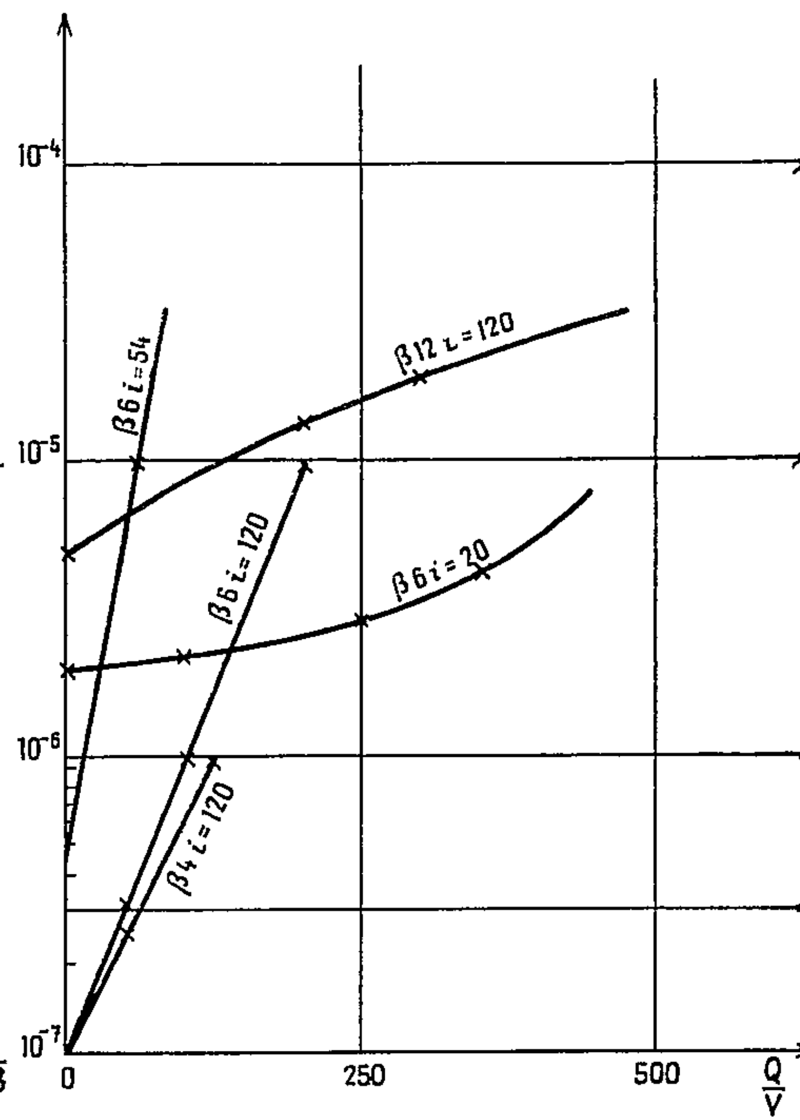


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de la perméabilité du sable fin imprégné de gel en fonction de (1/β).
Fig. 4. — Variation de la perméabilité du sable fin imprégné de gel en fonction (Q/V) pour différentes valeurs de β et du gradient hydraulique.

hydraulique auquel l'échantillon a été soumis. Nous avons représenté la variation de la perméabilité en fonction du volume d'eau ayant traversé l'échantillon. La perméabilité, juste après injection, varie beaucoup avec la qualité du mélange. Les résultats se sont classés en deux séries (*fig.* 4).

1° Lorsque la perméabilité est faible au départ, elle augmente assez vite avec le volume d'eau;

2° Lorsque la perméabilité est forte au départ, le passage de grands volumes d'eau ne la fait pas augmenter aussi fortement; il convient de noter qu'on ne saurait d'ailleurs pas s'attendre à voir la perméabilité devenir plus forte que celle du sable pur qui, elle-même, augmente légèrement en fonction du volume écoulé.

La conductivité électrique du filtrat a été mesurée au cours de nos essais. Assez forte au début de la percolation, elle a diminué au cours de l'écoulement et est tombée à des valeurs insensibles à la mesure alors que la perméabilité continuait à augmenter.

Pour terminer, nous devons signaler que, malgré la longue durée de nos essais dont certains ont duré plusieurs mois, nous avons dû, pour obtenir des résultats, opérer sur des gradients hydrauliques beaucoup plus élevés que ceux qu'on rencontre au cours des travaux. Ceci explique que les procédés d'injection avec un mélange silicate-bicarbonate puissent donner une étanchéité satisfaisante pour des travaux de durée limitée et pour des gradients hydrauliques existant dans la nature.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

RELATIVITÉ. — *Quelques remarques sur le schéma matière pure dans une théorie asymétrique du champ de gravitation pure [d'après D. W. Siama (1) et O. Costa de Beauregard (2)]*. Note de Mmes **Marie-Antoinette Tonnelat** et **Liane Bouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le quadrivecteur-vitesse unitaire est partout tangent à une géodésique d'un espace de Riemann, mais l'équation de continuité du milieu n'est plus vérifiée. Application à l'isomorphisme de Costa de Beauregard entre deux espaces de Riemann de métriques $h_{\alpha\beta}$ et $\gamma_{\alpha\beta}$.

D. W. Sciama (1) a montré, en partant d'un principe variationnel, dont le lagrangien s'écrit (3)

$$\mathcal{L} = \mathfrak{g}^{\alpha\beta} R_{\alpha\beta} + \mathcal{L}', \qquad \text{avec} \qquad \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial g^{\alpha\beta}} = -\sqrt{-g}\, T_{\alpha\beta},$$

que le tenseur $T_{\alpha\beta}$ (tenseur impulsion-énergie non obligatoirement symétrique) satisfaisait à des équations de conservation :

$$(1) \qquad \partial_\nu(\sqrt{-g}\, T_\mu{}^\nu) + \frac{1}{2}\sqrt{-g}\, T_{\alpha\beta}\, \partial_\mu g^{\alpha\beta} = 0,$$

avec

$$T_\mu{}^\nu = \frac{1}{2}(g^{\nu\lambda} T_{\mu\lambda} + g^{\lambda\nu} T_{\lambda\mu}).$$

Si l'on suppose $T_{\alpha\beta}$ symétrique, l'équation (1) devient

$$\partial_\nu(\mathfrak{g}^{\underset{-}{\nu\lambda}} T_{\mu\lambda}) + \frac{1}{2}\sqrt{-g}\, T_{\alpha\beta}\, \partial_\mu g^{\underset{-}{\alpha\beta}} = 0,$$

or, si l'on pose

$$h_{\alpha\beta}\, g^{\underset{-}{\alpha\gamma}} = \delta_\beta^\gamma \qquad \text{et} \qquad h = \text{dét}(h_{\alpha\beta}),$$

l'équation peut s'écrire tensoriellement

$$(2) \qquad \boxed{\nabla_\mu T_\rho{}^\mu = T_\rho{}^\mu \frac{\partial_\mu \sqrt{\frac{h}{g}}}{\sqrt{\frac{h}{g}}}}$$

(∇_μ représentant la différentiation covariante dans l'espace de Riemann de métrique $h_{\alpha\beta}$).

Si l'on se place alors dans le schéma fluide parfait en posant $T_{\mu\nu} = \rho u_\mu u_\nu$ avec

$$(3) \qquad g^{\mu\nu} u_\mu u_\nu = g^{\underset{-}{\mu\nu}} u_\mu u_\nu = 1 \qquad \text{et} \qquad u^\mu = g^{\underset{-}{\mu\lambda}} u_\lambda,$$

il vient

$$\nabla_\mu(\rho u_\alpha u^\mu) \equiv \rho u_\alpha u^\mu \frac{\partial_\mu \sqrt{\frac{h}{g}}}{\sqrt{\frac{h}{g}}}.$$

Développons

(4) $$\rho u^{\mu} \nabla_{\mu} u_{\alpha} + u_{\alpha} \nabla_{\mu}(\rho u^{\mu}) \equiv \rho u_{\alpha} u^{\mu} \frac{\partial_{\mu}\sqrt{\frac{h}{g}}}{\sqrt{\frac{h}{g}}}.$$

Ce qui montre que les lignes de courant sont autoparallèles, c'est-à-dire sont des géodésiques de la métrique $h_{\alpha\beta}$.

De plus, si l'on multiplie (4) par u^{α}, il vient, compte tenu de (3),

(5) $$\boxed{\nabla_{\mu}(\rho u^{\mu}) = \rho u^{\mu} \frac{\partial_{\mu}\sqrt{\frac{h}{g}}}{\sqrt{\frac{h}{g}}}.}$$

Donc si g n'est pas proportionnel à h, c'est l'équation (5) qui remplace l'équation de continuité du milieu.

En tenant compte de (5), (4) peut s'écrire

(6) $$\boxed{\rho u^{\mu} \nabla_{\mu} u_{\alpha} = 0,}$$

(4) montrait que u_{μ} décrivait une géodésique de la métrique $h_{\alpha\beta}$, sans faire d'hypothèse sur la quadrivitesse u_{μ}; (6) est une équation qui n'est vraie que si la quadrivitesse u^{μ} est unitaire.

Appliquons ces résultats à l'isomorphisme de O. Costa de Beauregard [2] entre deux espaces de Riemann, de métriques $h_{\alpha\beta}$ et $\gamma_{\alpha\beta}$.

Cet isomorphisme est défini par les relations

(7) $$u^{\mu} = g^{\mu\nu} v_{\nu}, \qquad v_{\mu} = g_{\nu\mu} u^{\nu},$$

(8) $$u_{\mu} = g_{\mu\nu} v^{\nu}, \qquad v^{\mu} = g^{\nu\mu} u_{\nu},$$

(9) $$u^{\mu} = \overset{\mu\nu}{g^{-}} u_{\nu} = h^{\mu\nu} u_{\nu}, \qquad u_{\mu} = h_{\mu\nu} u^{\nu},$$

(10) $$v_{\mu} = \underline{g}_{\mu\nu} v^{\nu} = \gamma_{\mu\nu} v^{\nu}, \qquad v^{\mu} = \gamma^{\mu\nu} v_{\nu}.$$

On identifie l'espace de métrique $h_{\alpha\beta}$, H, avec son dual H* par l'isomorphisme (9), celui de métrique $\gamma_{\alpha\beta}$, Γ, avec son dual Γ*, par l'isomorphisme (10), et l'isomorphisme entre H* et Γ est donné par (8) et entraîne l'isomorphisme (7) entre H et Γ* (et inversement). Les formules qui permettent alors de passer d'une métrique à l'autre s'écrivent

(11) $$h_{\mu\nu} = g_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} \gamma^{\rho\sigma} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\rho} \varphi_{\nu\sigma} \gamma^{\rho\sigma}.$$

Notre intention est de chercher ce que devient l'équation (6) considérée dans l'espace Γ, au premier ordre d'approximation, en prenant les $\varphi_{\alpha\beta}$ comme des infiniment petits du premier ordre de l'ordre de ε.

Or (11) montre qu'on peut écrire

$$u_{\mu} = v_{\mu} + \varphi_{\mu\lambda} v^{\lambda}, \qquad u^{\mu} = v^{\mu} + \gamma^{\mu\lambda} \varphi_{\lambda\sigma} v^{\sigma} + o(\varepsilon^2)$$

et au premier ordre, la dérivation covariante dans la métrique $h_{\alpha\beta}$ est équiva-

lente à la dérivation covariante dans la métrique $\gamma_{\alpha\beta}$, donc (6) peut s'écrire

$$\rho^{\mu}\overset{\gamma}{\nabla}_{\mu}\rho_{\alpha} + \rho^{\mu}\overset{\gamma}{\nabla}_{\mu}(\varphi_{\alpha\lambda}\rho^{\lambda}) + \gamma^{\mu\lambda}\varphi_{\lambda\sigma}\rho^{\sigma}\overset{\gamma}{\nabla}_{\mu}\rho_{\alpha} + o(\varepsilon^{2}) = 0.$$

Ce qui montre que $\rho^{\mu}\overset{\gamma}{\nabla}_{\mu}\rho_{\alpha}$ est du premier ordre au moins, on peut donc écrire

$$(12) \qquad \boxed{\rho^{\mu}\nabla_{\mu}\rho_{\alpha} + \rho^{\mu}\rho^{\lambda}\nabla_{\mu}\varphi_{\alpha\lambda} + \gamma^{\mu\lambda}\varphi_{\lambda\sigma}\rho^{\sigma}\nabla_{\mu}\rho_{\alpha} + o(\varepsilon^{2}) = 0.}$$

En remarquant que la relation

$$\varphi_{\mu\nu} = g_{\mu\alpha}g_{\nu\beta}\overset{\alpha\beta}{\underset{\vee}{g}}$$

entraîne au premier ordre d'approximation

$$\varphi_{\mu\nu} = \gamma_{\alpha\mu}\gamma_{\beta\nu}\overset{\alpha\beta}{\underset{\vee}{g}} + o(\varepsilon^{2}),$$

on peut encore transformer l'équation (12) en écrivant

$$(13) \qquad \boxed{\rho^{\mu}\nabla_{\mu}\rho^{\alpha} = -u_{\lambda}\left(\rho^{\mu}\nabla_{\mu}\overset{\alpha\lambda}{\underset{\vee}{g}} + \overset{\mu\lambda}{\underset{\vee}{g}}\nabla_{\mu}\rho^{\alpha}\right) + o(\varepsilon^{2}).}$$

Si l'on suppose que $\nabla_{\mu}\rho^{\alpha}$ est du premier ordre, on retrouve bien le résultat heuristique de O. Costa de Beauregard ([2]) dans l'hypothèse d'un effet gravitationnel de spin.

([1]) D. W. SCIAMA, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 54, 1958, p. 72-80.

([2]) O. COSTA DE BEAUREGARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 984.

([3]) Les notations sont celles de M.-A. Tonnelat, *La théorie du champ unifié d'Einstein*, Gauthier-Villars, Paris, 1955.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une représentation du champ de radiation électromagnétique.* Note (*) de M. **Achille Papapetrou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons les équations de Maxwell jointes à la condition de Lorentz :

$$(1) \qquad \Box A^{\mu} = 0, \qquad A^{\mu}{}_{,\mu} = 0.$$

La solution générale de la première équation (1) représentant un champ de radiation électromagnétique ([1]) peut être écrite comme une superposition d'ondes planes ([2]) :

$$(2) \qquad A = \sum_{\lambda} f^{\mu}_{(\lambda)} \sin(\xi_{(\lambda)\sigma} x^{\sigma} + \alpha_{(\lambda)}).$$

Les constantes $\xi_{(\lambda)\sigma}$ sont les composantes de vecteurs de longueur nulle arbitraires :

$$(3) \qquad \eta^{\rho\sigma}\xi_{(\lambda)\rho}\xi_{(\lambda)\sigma} = 0 \qquad \text{(pour toutes les valeurs de } \lambda).$$

La seconde des équations (1) conduit à une condition d'orthogonalité :

$$(4) \qquad f^{\mu}_{(\lambda)}\xi_{(\lambda)\mu} = 0 \qquad \text{(pour chaque } \lambda).$$

Introduisons les trois matrices antisymétriques suivantes ([3]) :

$$(5) \quad K^{\alpha\beta}_{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad K^{\alpha\beta}_{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad K^{\alpha\beta}_{(3)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Il est alors possible d'exprimer les constantes $f^{\mu}_{(\lambda)}$ à l'aide de quatre nouvelles constantes $\rho_{(\lambda\alpha)}$ ($\alpha = 0, 1, 2, 3$) par la relation

$$(6) \qquad f^{\mu}_{(\lambda)} = \rho_{(\lambda 0)}\eta^{\mu\alpha}\xi_{(\lambda)\alpha} + \sum_{i=1}^{3} \rho_{(\lambda i)} K^{\mu\alpha}_{(i)} \xi_{(\lambda)\alpha}.$$

Les valeurs de $\rho_{(\lambda\alpha)}$ ne sont pas univoquement déterminées par celles de $f^{\mu}_{(\lambda)}$. Elles sont déterminées à un paramètre arbitraire près, à cause de l'identité suivante :

$$(7) \qquad \sum_{i=1}^{3} \xi_{(\lambda)i} K^{\alpha\beta}_{(i)} \xi_{(\lambda)\beta} \equiv 0 \qquad \text{(pour chaque } \lambda).$$

On déduit de cette identité que les relations (6) seront encore satisfaites si l'on remplace les $\rho_{(\lambda i)}$ ($i = 1, 2, 3$) par $\rho_{(\lambda i)} + s\xi_{(\lambda)i}$, s étant arbitraire.

En portant (6) dans (2) et en posant

$$(8) \qquad -\sum_{\lambda} \rho_{(\lambda 0)} \cos(\xi_{(\lambda)\sigma} x^{\sigma} + \alpha_{(\lambda)}) = \varphi_{(0)}, \qquad -\sum_{\lambda} \rho_{(\lambda i)} \cos(\xi_{(\lambda)\sigma} x^{\sigma} + \alpha_{(\lambda)}) = \varphi_{(i)},$$

on obtient pour A^{μ} :

$$(9) \qquad A^{\mu} = \eta^{\mu\alpha}\varphi_{(0),\alpha} + \sum_{i=1}^{3} K^{\mu\alpha}_{(i)} \varphi_{(i),\alpha}.$$

Cette expression contient les quatre fonctions $\varpi_{(\alpha)}$ qui sont, d'après (8), des fonctions d'ondes

$$\square\, \varpi_{(\alpha)} = 0. \tag{10}$$

Mais ces quatre fonctions ne sont pas toutes indépendantes, ce qui correspond à la non-indépendance des constantes $\rho_{(\lambda\alpha)}$ d'après (7). Pour s'en convaincre il suffit de considérer une fonction φ satisfaisant par exemple aux relations

$$\varphi_{,3} = \varpi_{(3)}, \qquad \square\, \varphi = 0. \tag{11}$$

On vérifie alors aisément l'identité

$$K^{\mu\alpha}_{(3)}\, \varpi_{(3),\alpha} = -\, K^{\mu\alpha}_{(1)}\, \varphi_{,1\alpha} - K^{\mu\alpha}_{(2)}\, \varphi_{,2\alpha}. \tag{12}$$

De cette identité on déduit immédiatement la relation

$$\sum_{i=1}^{3} K^{\mu\alpha}_{(i)}\, \varpi_{(i),\alpha} = \sum_{i=1}^{2} K^{\mu\alpha}_{(i)}\, \varpi'_{(i),\alpha}$$

avec $\varpi'_{(1)} = \varpi_{(1)} - \varphi_{,1}$ et $\varpi'_{(2)} = \varpi_{(2)} - \varphi_{,2}$. De plus, on remarquera que le premier terme du second membre de (9) ne contribue pas au champ électromagnétique $F_{\mu\nu} = A_{\nu,\mu} - A_{\mu,\nu}$. Ce terme peut donc être éliminé par une transformation de jauge et l'on a par conséquent le droit de le supprimer. Nous sommes ainsi arrivé au résultat suivant : le champ de radiation électromagnétique général dépend essentiellement de deux fonctions d'ondes indépendantes. Nous pouvons écrire

$$A^{\mu} = \sum_{i} K^{\mu\alpha}_{(i)}\, \varpi_{(i),\alpha}, \tag{13}$$

le symbole $\sum_{i}$ indiquant la sommation sur deux des trois valeurs $i = 1, 2, 3$, choisies arbitrairement.

Au lieu des matrices (5) on peut faire usage des matrices

$$K^{\alpha\beta}_{(4)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad K^{\alpha\beta}_{(5)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad K^{\alpha\beta}_{(6)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{14}$$

On arrive à un résultat identique au précédent. La discussion plus détaillée montre qu'on peut aussi combiner les matrices (5) et (14). Il suffira de faire usage de l'identité

$$-\, K^{\alpha\beta}_{(1)}\, \varphi_{,2\beta} + K^{\alpha\beta}_{(2)}\, \varphi_{,1\beta} = K^{\alpha\beta}_{(6)}\, \varphi_{,0\beta} + \eta^{\alpha\beta}\, \varphi_{,3\beta}, \tag{15a}$$

valable pour une fonction d'onde φ, ainsi que de l'identité

$$K^{\alpha\beta}_{(3)}\, \varpi_{,0\beta} = K^{\alpha\beta}_{(4)}\, \varpi_{,2\beta} - K^{\alpha\beta}_{(5)}\, \varpi_{,1\beta} \tag{15b}$$

[et des identités analogues déduites de (15 *a*) et de (15 *b*) par une permutation cyclique simultanée des (1), (2), (3) et des (4), (5), (6)]. Le résultat final est que le champ de radiation électromagnétique général peut être exprimé par (13), l'indice de sommation i prenant deux quelconques des six valeurs 1, 2, ..., 6.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) Les champs statiques nécessiteraient quelques considérations supplémentaires.

(2) Dans le cas général il y aura dans le deuxième membre de (2) une sommation discrète ainsi qu'une intégrale de Fourier; mais il suffit de se servir de la formule simplifiée (2).

(3) *Voir* J. L. Synge, *Relativity. The special theory*, Amsterdam, 1956, p. 363.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Forme possible des fonctions d'ondes relativistes associées au mouvement et à la structure des particules élémentaires, au niveau nucléaire.* Note de (*) MM. **Pierre Hillion** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cas de particules à symétrie hypersphérique étendues dans l'espace-temps, les équations du mouvement sont invariantes sous le groupe SL_4 des transformations spéciales de Lorentz et les équations décrivant la structure interne des particules élémentaires l'étant sous le groupe R_3^* des rotations complexes, il en résulte que les fonctions d'onde globales appartiennent aux représentations irréductibles obtenues par le produit direct des représentations irréductibles de SL_4 et R_3^* au niveau nucléaire.

1. Dans une Note précédente [1], on a montré que si les particules élémentaires ont une extension spatiale, leur mouvement est invariant sous le groupe SL_4 des transformations spéciales de Lorentz tangentes à leur ligne d'univers moyenne. Quant à la structure interne de ces particules, on a développé dans une série de travaux antérieurs [2] une théorie invariante sous le groupe R_3^* des rotations complexes. Nous résumerons ci-dessous les propriétés de ces deux groupes :

a. SL_4 est un groupe à un paramètre abélien et connexe. Ses représentations irréductibles sont donc du premier ordre et on les obtient comme solutions de l'équation d'onde :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \varkappa^2\right)\psi(z, t) = 0$$

soit

$$\psi(z, t) = e^{j(Kz - K_0 ct)} \qquad \text{avec} \quad K^2 - K_0^2 + \varkappa^2 = 0, \qquad j^2 = -1.$$

b. R_3^* est un groupe complexe à six paramètres. C'est la forme complexe du groupe réel R_3 des rotations à trois dimensions au sens suivant : Dans la théorie des groupes de Lie, le complexifié d'un groupe est défini ainsi : si G est un groupe de Lie réel opérant sur une variété euclidienne V_n, la forme complexe $\overline{G}$ opérant sur une variété V_{2n} est obtenue en remplaçant les coordonnées réelles dans G par des coordonnées complexes. Si le nombre de paramètres du groupe réel G est pair, on peut définir une autre complexification en remplaçant les $2n$ paramètres réels par n paramètres complexes; on passe alors d'une variété euclidienne V_n à une variété pseudo-euclidienne V'_n. On désignera par G^* le groupe ainsi complexifié. R_3^* est déduit de cette façon du groupe orthogonal dans V_4.

R_3^* est en outre localement isomorphe au groupe GL_4 des transformations générales de Lorentz, connexe, et il admet des représentations dans un groupe compact.

Ses représentations pseudo-unitaires finies $D(l^-, l^-)$ et $D(l^-, l^+)$ sont caractérisées par deux nombres réels positifs l^+ et l^- prenant indépendamment l'un de l'autre des valeurs entières ou demi-entières. Formel-

lement les représentations $D(l^+, 0)$ et $D(0, l^-)$ sont obtenues à partir des représentations $D(l)$ de R_3 en remplaçant les angles d'Euler $\omega = (\varphi, \theta, \psi)$ par leurs correspondants complexes $\omega^+ = (\varphi^+, \theta^+, \psi^+)$ et $\omega^- = (\varphi^-, \theta^-, \psi^-)$. De plus, $D(l^+, 0)$ et $D(0, l^-)$ n'étant pas équivalents, on a

$$D(l^+, l^-) = D(l^+, 0) \otimes D(0, l^-),$$

où $\otimes$ indique le produit direct.

Les éléments de ces représentations sont les fonctions $Z_{l^+, l^-, s'}^{m^+, m^-, m'}(\omega^+, \omega^-)$ formant une base complète de l'espace de Hilbert constitué avec les vecteurs propres des opérateurs de rotation. Il vient

$$\left(Z_{l^+, l^-, s'}^{m^+, m^-, m'}(\omega^+, \omega^-) \,\middle|\, Z_{k^+ k^-, t'}^{n^+, n^-, n'}(\omega^+, \omega^-)\right) = \delta_{k^+ l^+} \delta_{k^- l^-} \delta_{s' t'} \delta_{m' n'} \delta_{m^+ n^+} \delta_{m^- n^-},$$

les nombres quantiques admettent les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} s' &= l^+ + l^-, \quad \ldots, \quad |l^+ - l^-|, \\ m' &= -s', \quad -s'+1, \quad \ldots, \quad s', \\ m^\pm &= -l^\pm, \quad -l^\pm + 1, \quad \ldots, \quad l^\pm. \end{aligned}$$

Les fonctions d'ondes associées à la structure appartiennent aux lignes des matrices représentations; les éléments de chaque ligne constituant un sous-espace vectoriel de l'espace de Hilbert. Ce sont des spineurs si $l^+ + l^-$ est demi-entier des tenseurs si $l^+ + l^-$ est entier [3].

2. La fonction d'onde globale appartient donc aux représentations irréductibles du produit direct des groupes R_3^* et SL_4. On obtient ainsi une généralisation de l'approximation non relativiste [4] puisque SL_4 est abélien.

Nous allons expliciter les résultats pour les représentations $D(1/2, 0)$, $D(0, 1/2)$ et $D(1/2, 1/2)$ de R_3^*.

a. Représentations $D(1/2, 0)$ et $D(0, 1/2)$: les fonctions d'onde de $D(1/2, 0)$ sont associées à l'électron et au neutrino:

$$\chi_e = \begin{bmatrix} -Z_{\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}}(\omega^+, \omega^-) \\ Z_{\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}}(\omega^+, \omega^-) \end{bmatrix}, \qquad \chi_\nu = \begin{bmatrix} Z_{\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}}(\omega^+, \omega^-) \\ Z_{\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}}(\omega^+, \omega^-) \end{bmatrix}.$$

D'où les fonctions d'onde globales :

$$\Phi_{(e)}(z, t, \omega^+, \omega^-) = e^{j(Kz - K_0 ct)}\chi_e \qquad \text{et} \qquad \Phi_\nu(z, t, \omega^+ \omega^-) = e^{j(Kz - K_0 ct)}\chi_\nu.$$

Pour obtenir les fonctions d'onde des antiparticules il faudrait dans ces expressions remplacer $Z_{1/2, 0, 1/2}^{m^+, m^-, -1/2}(\omega^+, \omega^-)$ par $Z_{1/2, 0, 1/2}^{+m^+, m^-, 1/2}(\omega^+, \omega^-)$. Les fonctions d'onde de la représentation $D(0, 1/2)$ qui dans notre théorie sont associées aux particules μ et Λ_0 découlent des précédentes en changeant $Z_{1/2, 0, 1/2}^{m^+, m^-, m'}(\omega^+, \omega^-)$ en $Z_{0, 1/2, 1/2}^{m^+, m^-, m'}(\omega^+, \omega^-)$, représentations $D(1/2, 1/2)$.

b. Les fonctions d'onde de $D(1/2, 1/2)$ qui correspondent aux mésons K sont des quadrivecteurs.

Nous donnerons ci-dessous l'un de ces quatre quadrivecteurs :

$$A_\mu(\omega^+, \omega^-) = \begin{bmatrix} A_1 = -\frac{1}{2}\left(Z^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}(\omega^+, \omega^-) + Z^{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}(\omega^+, \omega^-)\right) \\ A_2 = \frac{1}{2i}\left(Z^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}(\omega^+, \omega^-) - Z^{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}(\omega^+, \omega^-)\right) \\ A_3 = \frac{1}{2}\left(Z^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}(\omega^+, \omega^-) + Z^{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}(\omega^+, \omega^-)\right) \\ A_4 = \frac{1}{2i}\left(Z^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0}_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}(\omega^+, \omega^-) - Z^{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0}(\omega^+, \omega^-)\right) \end{bmatrix},$$

la fonction d'onde globale s'écrit donc

$$\Phi(z, t, \omega^+, \omega^-) = e^{j(Kz - K_0 ct)} A_\mu(\omega^+, \omega^-).$$

On généraliserait ces résultats de façon évidente à l'une quelconque des représentations $D(l^+, l^-)$ de R_3^*.

Ces résultats montrent que dans les interactions les fonctions d'onde interne associée à la structure des particules élémentaires auront une influence primordiale. Il est, en outre, clair comme on l'avait remarqué dans une Note précédente (¹) que toutes les propriétés des particules seront fournies par les fonctions d'onde $\chi(\omega^+, \omega^-)$ et par les opérateurs de l'algèbre de Lie de R_3^*.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(¹) P. HILLION et J. P. VIGIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4117.

(²) P. HILLION et J. P. VIGIER, *Le groupe des rotations complexes et l'espace-temps de la relativité spéciale.*

(³) P. HILLION et J. P. VIGIER, *New isotopic spin space and classification of elementary particles* SOUMIS AU NUOVO CIMENTO.

(⁴) P. HILLION et J. P. VIGIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3131.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la quantification du tenseur énergie-impulsion en milieu diélectrique.* Note (*) de M. **Rolf Dobbertin**, présentée par M. Louis de Broglie.

On quantifie le tenseur énergie-impulsion d'un milieu parfaitement isolant en faisant appel à un lagrangien d'une structure simplifiée qui, joint à une condition de Lorentz généralisée, conduit aux équations des champs classiques.

Pour quantifier le champ électromagnétique dans un milieu diélectrique parfait en mouvement, nous partons du lagrangien

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2\mu}(A_{ik}A^{ik} - \alpha q^i q^k A_{ji} A^j{}_k).$$

Ce milieu est caractérisé par les constantes matérielles ε et μ ; soit q_i sa vitesse.

$$\alpha = \varepsilon\mu - 1 = n^2 - 1, \qquad c = \hbar = 1.$$

Soit $g_{11} = g_{22} = g_{33} = -g_{00} = 1$ la métrique adoptée. Les A_i sont les potentiels du champ électromagnétique. On a

$$\Pi_{ik} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A^{ik}} = \frac{1}{\mu}(A_{ik} - \alpha q_k q^\lambda A_{i\lambda}), \tag{1}$$

d'où l'équation du champ

$$\frac{\partial}{\partial x_k}\Pi_{ik} = \left(\frac{\partial}{\partial x_k}\frac{\partial}{\partial x^k} - \alpha q^\alpha q^\beta \frac{\partial}{\partial x^\alpha}\frac{\partial}{\partial x^\beta}\right) A_i = 0. \tag{2}$$

En vue d'établir la correspondance avec la théorie classique, introduisons une condition de Lorentz définie par

$$\chi \equiv \frac{1}{\mu}(A^k{}_k - \alpha q^k q^j A_{kj}). \tag{3}$$

Les équations habituelles du champ électromagnétique dans le cas actuel sont

$$-\frac{\partial}{\partial x_k}\Pi_{ik} + (g_{ik} - \alpha q_i q_k)\frac{\partial}{\partial x_k}\chi = \frac{\partial}{\partial x_k}F_{ik} = 0,$$

avec $F_{ik} = (1/\mu)H_{ik} + (\alpha/\mu)(q_i q^\alpha H_{k\alpha} - q_k q^\alpha H_{i\alpha})$ et $H_{ik} = A_{ki} - A_{ik}$. Notre tenseur canonique d'énergie-impulsion est

$$T_{ik} = \Pi_{jk} A^j{}_i - g_{ik}\mathcal{L}. \tag{4}$$

Nous passons à l'espace des impulsions par la transformation

$$A_i(x) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int \tilde{A}_i(k)\, e^{-ikx}\, dk. \tag{5}$$

Par (2) il vient $(k_\alpha k^\alpha - \alpha q^\alpha q^\beta k_\alpha k_\beta)\,\tilde{A}_i(k) = 0$. Cette équation est satisfaite par

(6) $$\tilde{A}_i(k) = \left(\frac{\mu(k_a - k_b)}{1+\alpha q_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} \delta(k_\alpha k^\alpha - \alpha q^\alpha q^\beta k_\alpha k_\beta)\, a_i(k)$$

et

$$k_\alpha k^\alpha - \alpha q^\alpha q^\beta k_\alpha k_\beta = -(1+\alpha q_0^2)(k_0 - k_a)(k_0 - k_b) = 0,$$

avec

$$k_{a,b} = (1+\alpha q_0^2)^{-1}\left[\alpha q_0(\vec{q}.\vec{k}) \pm \left((1+\alpha q_0^2)\vec{k}^2 - \alpha(\vec{q}.\vec{k})^2\right)^{\frac{1}{2}}\right].$$

Portant (5) dans (6), on obtient après intégration sur k_0 :

$$A_i(x) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int \left(\frac{\mu}{(1+\alpha q_0^2)(k_a - k_b)}\right)^{\frac{1}{2}} (a_i'^{(+)}(\varkappa)\, e^{-i\varkappa x} + a_i'^{-}(\varkappa)\, e^{i\varkappa x})\, d\vec{k},$$

où $\varkappa x = \vec{k}.\vec{x} - k_a x_0$. Posons alors les relations de commutation

(7) $$[a_i'^{-}(\varkappa), a_j'^{(+)}(\varkappa')] = g_{ij}\,\delta(\vec{k} - \vec{k}'), \qquad [a_i'^{(-)}(\varkappa), a_j'^{(-)}(\varkappa')] = [a_i'^{(+)}(\varkappa), a_j'^{(+)}(\varkappa')] = 0.$$

Au moyen de ces relations on peut calculer la fonction de commutation $D(x - x')$ dans

(8) $$[A_i(x), A_j(x')] = -ig_{ij}\, D(x - x').$$

Il vient

$$D(x) = i(2\pi)^{-3} \int \frac{\mu}{(1+\alpha q_0^2)(k_a - k_b)} (e^{i\varkappa x} - e^{-i\varkappa x})\, d\vec{k}.$$

A l'aide de cette fonction et (1) et (8), on obtient après un calcul direct les relations de commutation canoniques bien connues. Par conséquent (7) est justifié.

Décomposons A_j dans quatre directions orthogonales.

(9) $$A_j(x) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int \left(\frac{\mu}{(1+\alpha q_0^2)(k_a - k_b)}\right)^{\frac{1}{2}} e_j^\alpha (b_\alpha'^{+}(\varkappa)\, e^{-i\varkappa x} + b_\alpha'^{(-)}(\varkappa)\, e^{i\varkappa x})\, d\vec{k},$$

Avec $e_j^\alpha e^{j\beta} = g^{\alpha\beta}$. La forme (7) des relations de commutation ne change pas pour les b_α. De ces deux équations découle

(10) $$\int A_{ji}(x)\, A^j{}_k(x)\, d\vec{x} = \int \frac{2\mu}{(1+\alpha q_0^2)(k_a - k_b)} \left(\varkappa_i \varkappa_k N(\vec{k}) + \varkappa_i \bar{\varkappa}_k\, G(\vec{k})\right) d\vec{k},$$

où

$$N(\vec{k}) = \frac{1}{2}(b_\alpha'^{(+)}(\varkappa)\, b^{\alpha(-)}(\varkappa) + b_\alpha'^{(-)}(\varkappa)\, b^{\alpha(+)}(\varkappa)) \qquad \text{et} \qquad \bar{\varkappa}_k = \left(-\vec{k}, -k_b\right).$$

$G(\vec{k})$ est pair en $\vec{k}$. Portons (10) dans (4), il vient

$$\int T_{ik}\, d\vec{x} = \int \frac{2}{(1+\alpha q_0^2)(k_a - k_b)} \Big[(\varkappa_k \varkappa_i - \alpha q_k q^\lambda \varkappa_\lambda \varkappa_i)\, N(\vec{k})$$
$$+ \left(\varkappa_k \bar{\varkappa}_i - \alpha q_k q^\lambda \varkappa_\lambda \bar{\varkappa}_i - \frac{g_{ik}}{2}(\varkappa_\lambda \bar{\varkappa}^\lambda - \alpha q^\lambda q^\mu \varkappa_\lambda \bar{\varkappa}_\mu)\right) G(\vec{k})\Big]\, d\vec{k}.$$

Pour le vecteur énergie-impulsion $P_i = \int T_{i0}\, d\vec{x}$, nous obtenons

$$P_i = \int \varkappa_i N(\vec{k})\, d\vec{k}.$$

Le terme avec $G(\vec{k})$ s'annule parce que le facteur de $G(\vec{k})$ est une fonction impaire de $\vec{k}$. Ce résultat a déjà été obtenu par Jauch et Watson [1], en partant d'un autre lagrangien et d'autres relations de commutation, qui compliquent considérablement les calculs.

Il reste encore à indiquer la condition de Lorentz sous sa forme quantique. Elle s'écrit

$$(11) \qquad \chi^{(-)}\Phi = 0,$$

où Φ est l'amplitude d'état. L'adjointe équation de (11) est $\Phi^+ \chi^{(+)} = 0$. Avec (3) et (9) la condition (11) devient

$$(12) \qquad e_k^{\alpha} b_{\alpha}^{(-)}(\varkappa)\,(\varkappa^k - \alpha q^k q^{\lambda} \varkappa_{\lambda})\Phi = 0.$$

Nous choisissons pour les $e_{k\alpha}$ le système suivant :

$$e_{k1} = \left(\frac{\vec{\omega}\times\vec{q}}{|\vec{\omega}\times\vec{q}|}, 0\right); \quad e_{k2} = \left(\frac{\vec{\omega}\times(\vec{\omega}\times\vec{q})}{|\vec{\omega}\times(\vec{\omega}\times\vec{q})|}, 0\right); \quad e_{k3} = \left(\frac{\vec{\omega}}{|\vec{\omega}|}, 0\right); \quad e_{k0} = (0, 0, 0, 1),$$

où $\vec{\omega} = \vec{k} - \alpha \vec{q} q^{\lambda} \varkappa_{\lambda}$. Alors (12) devient

$$(e_{k3} b_3^{(-)}(\varkappa) - e_{k0} b_0^{(-)}(\varkappa))\,(\varkappa^k - \alpha q^k q^{\lambda} \varkappa_{\lambda})\Phi = 0.$$

Pour $\vec{k} \perp \vec{q}$ resp. $\vec{q} = 0$, on a

$$(b_3^{(-)} + n b_0^{(-)})\Phi = 0.$$

La valeur moyenne $\langle b_3^{(+)} b_3^{(-)} - b_0^{(+)} b_0^{(-)} \rangle$ n'est plus nulle comme dans le cas du champ libre; elle a pour expression

$$\langle b_3^{(+)} b_3^{(-)} - b_0^{(+)} b_0^{(-)} \rangle = \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\langle b_3^{(+)} b_3^{(-)} \rangle.$$

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 950.

PYROMÉTRIE. — *Sur une application pyrométrique de la photoluminescence d'un* Zn S (Cu) *excité par un rayonnement ultraviolet* (366 mμ) *modulé à une fréquence de* 100 Hz. Note (*) de

MM. PIERRE THUREAU et JEAN-PIERRE LEROUX, transmise par M. Gustave Ribaud.

Excitée en permanence par une lumière de Wood modulée à 100 Hz, une substance phosphorescente émet un rayonnement modulé à 100 Hz dont le taux de modulation dépend en particulier de la température de la substance. Application à la détermination des températures superficielles.

La possibilité de déterminer des températures superficielles à partir des déformations spectrales des émissions de minces revêtements photoluminescents ([1]) est actuellement limitée à 200° C par suite des faibles énergies disponibles (au-delà de 200° C) dans les deux bandes spectrales étroites utilisées pour les mesures, bien que certaines émissions présentent encore des niveaux notables à 350° C. Le spectre à cette température se réduit à une bande unique qui interdit l'exploitation de la méthode précitée. L'étude de telles émissions nous a conduits à l'examen détaillé d'un aspect du phénomène de phosphorescence :

A une certaine excitation par une lumière de Wood modulée, de taux de modulation constant, correspond une émission phosphorescente,

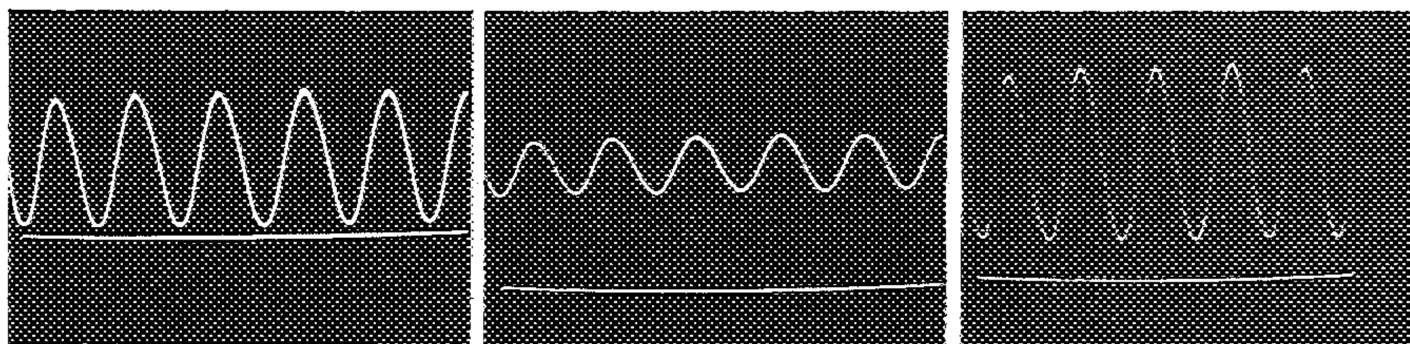
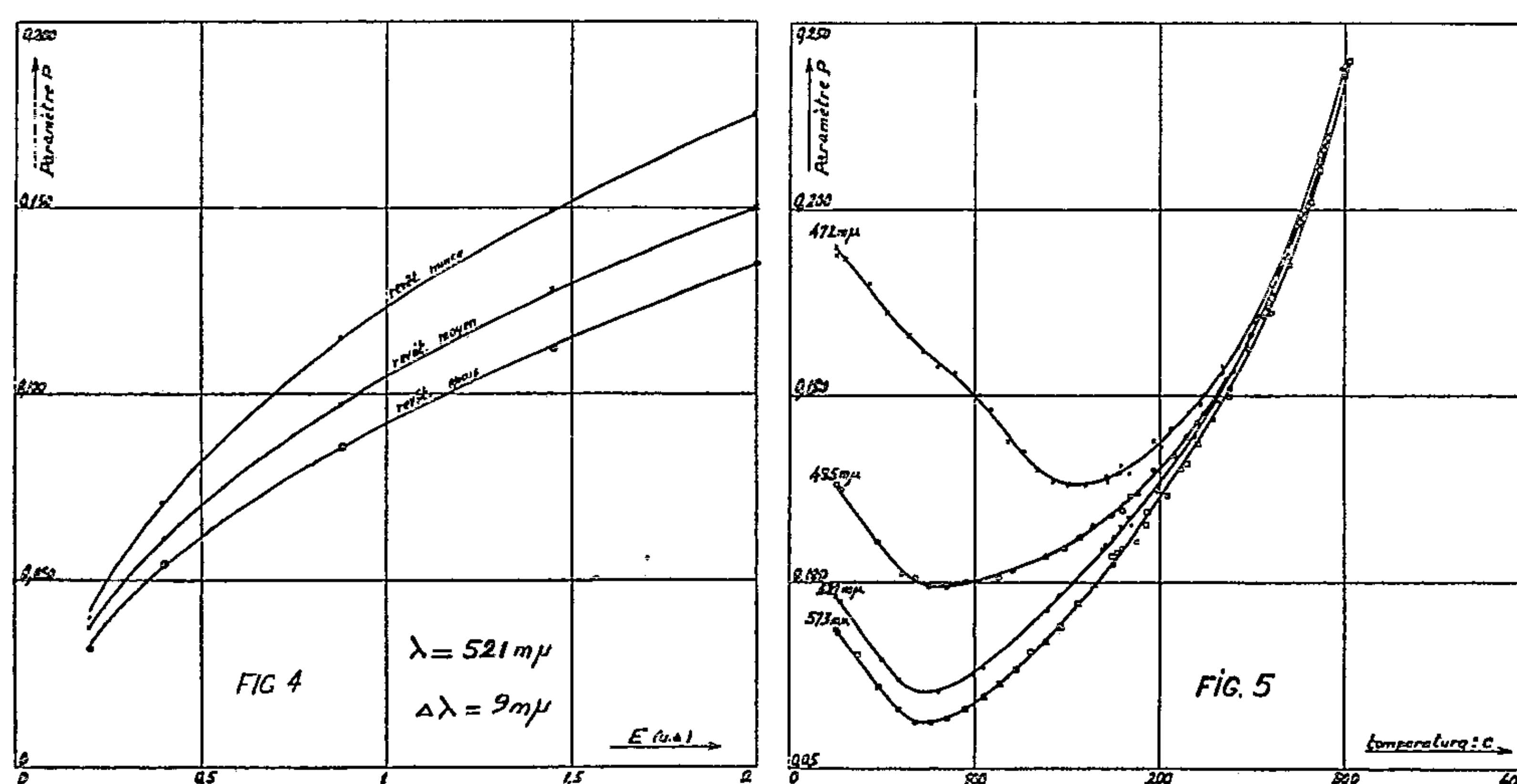


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

modulée à la même fréquence, et dont le taux de modulation est une fonction de la température du luminophore. Les vitesses de montée et de déclin d'une émission phosphorescente dépendent en effet de la température de la substance luminescente ([2]).

L'excitation est produite par une lampe à vapeur de mercure alimentée par le réseau alternatif 50 Hz, dont l'émission filtrée par un verre de Wood est modulée à la fréquence de 100 Hz; la composante alternative de cette émission est sensiblement sinusoïdale (*fig.* 1) et le taux de modulation est dans ce cas de 0,81. L'émission de luminescence filtrée par un filtre interférentiel ou un verre coloré est reçue par un photomultiplicateur RCA IP 21. Les résultats qui vont suivre concernent l'émission

d'un ZnS (Cu) fixé sous forme de revêtements minces (environ 5 à 15 mg de substance par centimètre carré) sur un support d'aluminium. Les oscillogrammes des figures 2 et 3 représentent le signal photoélectrique correspondant à l'émission, filtrée par un filtre interférentiel centré à 521 mμ, d'un même revêtement soumis à la même excitation mais porté aux températures respectives de 20 et 350° C (le niveau moyen de l'émission est en fait 10 fois plus faible à 350 qu'à 20° C). La composante alternative est sensiblement sinusoïdale et nous choisirons pour caractériser la forme



de l'émission le paramètre P suivant, défini à partir du signal délivré par le photomultiplicateur.

$$P = \frac{\text{Valeur efficace de la composante alternative}}{\text{Valeur moyenne}} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_m}.$$

D'une façon générale, pour une substance luminescente donnée, une excitation de taux de modulation constant, et un photomultiplicateur donné, le paramètre P dépend : de la densité superficielle du revêtement, de la valeur moyenne E de l'éclairement d'excitation reçu par ce revêtement, de la bande passante du filtre optique et enfin de la température.

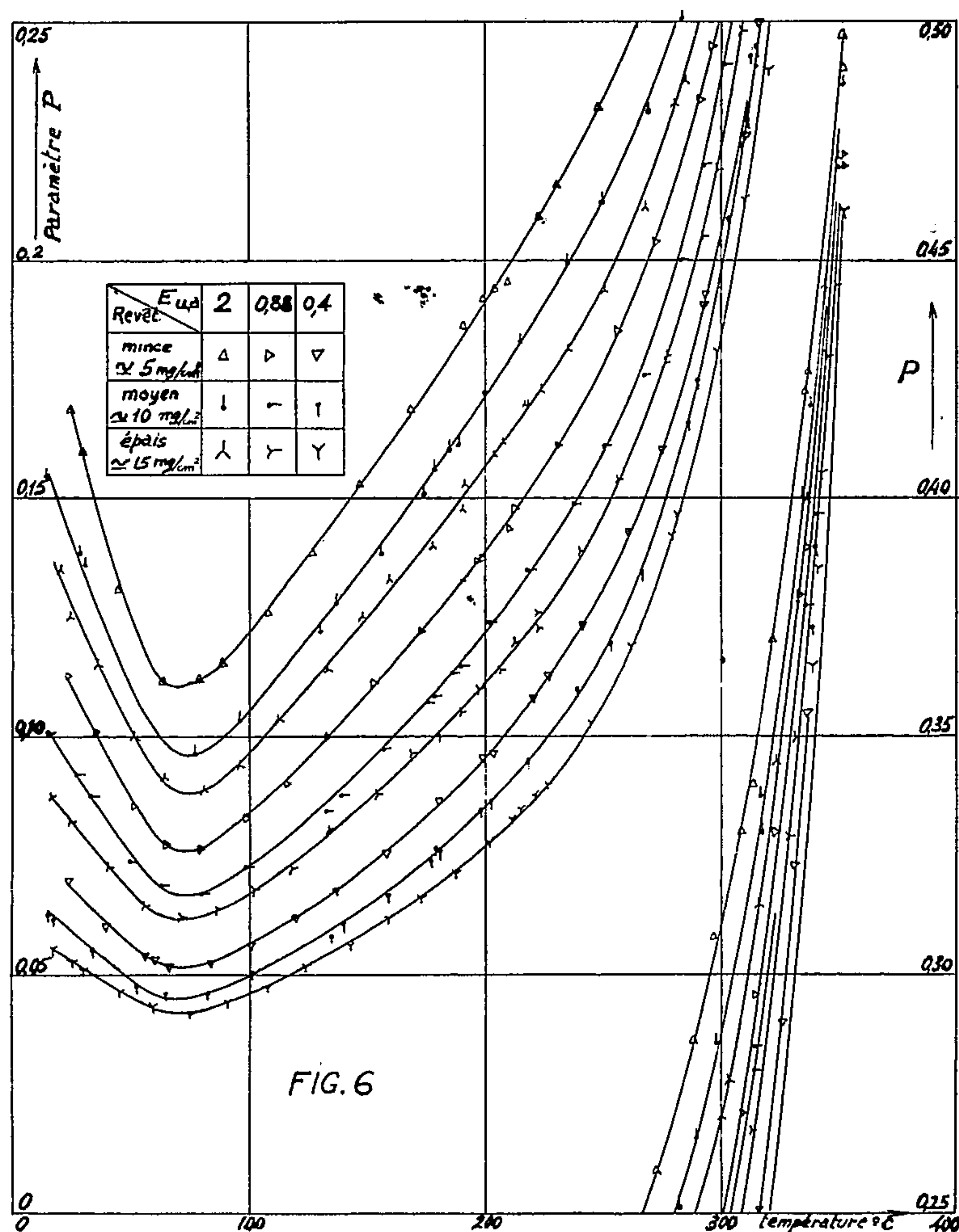
1° Variations de P en fonction de la valeur de l'éclairement moyen d'excitation (E) pour trois revêtements d'épaisseurs différentes ($\sigma \simeq 5$, 10, 15 mg/cm²) maintenus à une température constante de 20° C.

La figure 4 montre la forte influence des deux facteurs E et σ sur la valeur de P; cette influence s'explique en considérant l'importance relative de l'intensité d'excitation et de la densité des pièges à électrons.

2° Influence de la position de la bande passante du filtre optique sur l'évolution de P en fonction de la température pour un revêtement et une excitation donnés (*fig.* 5). Au-dessous de 270° C le phénomène de phosphorescence est plus marqué pour les grandes longueurs d'onde.

3° Influence de la valeur moyenne de l'éclairement d'excitation E et de l'épaisseur du revêtement sur l'évolution de $P = f(T)$.

Pour exploiter la sensibilité thermique de P il faut choisir un filtre optique [verre coloré vert ($\Delta\lambda = 70$ mμ)] et s'affranchir des deux variables : intensité d'excitation et épaisseur du revêtement. Dans les limites de notre



étude, la famille de courbes $P = f_{E,\sigma}(T)$ se réduit à un réseau (*fig.* 6).

Ainsi pour un revêtement et une excitation donnés, la mesure de P à une température connue, par exemple la température ambiante, permet de situer la courbe correspondante du réseau; et partant de déterminer une température inconnue par une seconde mesure de P effectuée dans les mêmes conditions expérimentales.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) P. THUREAU et J.-P. LEROUX, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3424.

(2) HUMBOLDT W. LEWERENZ, *Luminescence of solids*, John Wiley, New-York, p. 275-276.

CAPILLARITÉ. — *Mesure de la tension interfaciale entre les deux phases d'un coacervat par la méthode de l'étrier.* Note (*) de Mme **Lina P. Guastalla** et M. **Jean Guastalla**, transmise par M. Jacques Duclaux.

On montre que la méthode de l'étrier est valable pour mesurer les tensions interfaciales, même en dehors des cas de mouillage préférentiel parfait du fil de l'étrier par l'un des deux liquides. On tente par cette méthode la mesure de la tension interfaciale entre les deux phases d'un coacervat gélatine-résorcine.

Lorsqu'on se propose de mesurer la tension interfaciale entre deux liquides, la méthode de la lame mouillable (Wilhelmy) et la méthode de l'ascension capillaire sont en défaut s'il n'y a pas mouillage préférentiel complet de la lame ou de la paroi du tube par l'un des liquides.

La méthode de l'étrier (arrachement) permet d'obtenir *dans tous les cas* au moins une valeur approchée de la tension interfaciale. En cas de doute sur le mouillage préférentiel parfait du fil horizontal de l'étrier par l'un des liquides, le mode opératoire consistera à étendre le ménisque jusqu'à sa rupture, en déplaçant l'étrier vers le haut, puis à recommencer en déplaçant l'étrier vers le bas, tout en mesurant la force à laquelle il est soumis. Des deux forces ainsi mesurées avant la rupture, c'est la plus grande en valeur absolue qu'on introduira dans le calcul de la tension interfaciale.

Ce mode opératoire se justifie de la façon suivante. Supposons, par exemple, le liquide inférieur plus mouillant que le liquide supérieur pour le fil horizontal de l'étrier [l'angle de raccordement θ de l'interface avec la surface du fil, angle mesuré dans le liquide inférieur, est aigu (1)]. Opérons en déplaçant l'étrier vers le bas : après traversée du plan de l'interface par le fil horizontal, les lignes de raccordement des deux surfaces de séparation avec la surface cylindrique de ce fil se rapprocheront et tendront à se rejoindre (*fig.* 1, A); la rupture du ménisque aura lieu lorsque les lignes de raccordement se rejoindront; les interfaces n'admettent pas alors de plans tangents verticaux (rupture prématurée). Mais, dans ce cas, la rupture prématurée n'est pas à craindre lorsqu'on opère en déplaçant l'étrier vers le haut; les plans tangents au ménisque le long des lignes de raccordement peuvent devenir verticaux avant la rupture (*fig.* 1, B).

C'est l'inverse qui se produit si l'angle de raccordement (mesuré dans le liquide inférieur) est obtus.

Nous avons tenté d'utiliser la méthode d'arrachement pour déterminer la tension interfaciale entre les deux phases d'un coacervat (2). Il résulte de quelques travaux antérieurs que ces tensions interfaciales sont probablement très faibles (3).

Nous avons étudié le système gélatine-résorcine (préparation obtenue en mélangeant trois volumes d'une solution aqueuse de gélatine iso-

électrique à 10 % avec un volume d'une solution aqueuse de résorcine à 12 %).

Le tensiomètre utilisé était une balance de torsion à lecture directe. Le fil de l'étrier avait pour longueur 2 cm. Une tension interfaciale de 0,1 dyne/cm devait se manifester par un déplacement du spot de 1 cm.

La balance était placée dans une enceinte maintenue à température constante (à ± 1° C). Les mesures étaient effectuées à 70° C, température à laquelle la viscosité de la phase inférieure n'est pas très gênante. L'étrier, suspendu à un fil de cocon très fin, était entièrement immergé dans le liquide; cette disposition évite les perturbations liées à la formation à la surface libre d'une pellicule qui entrave les mouvements de l'étrier.

L'expérience nous montre que les mesures doivent être faites en tirant

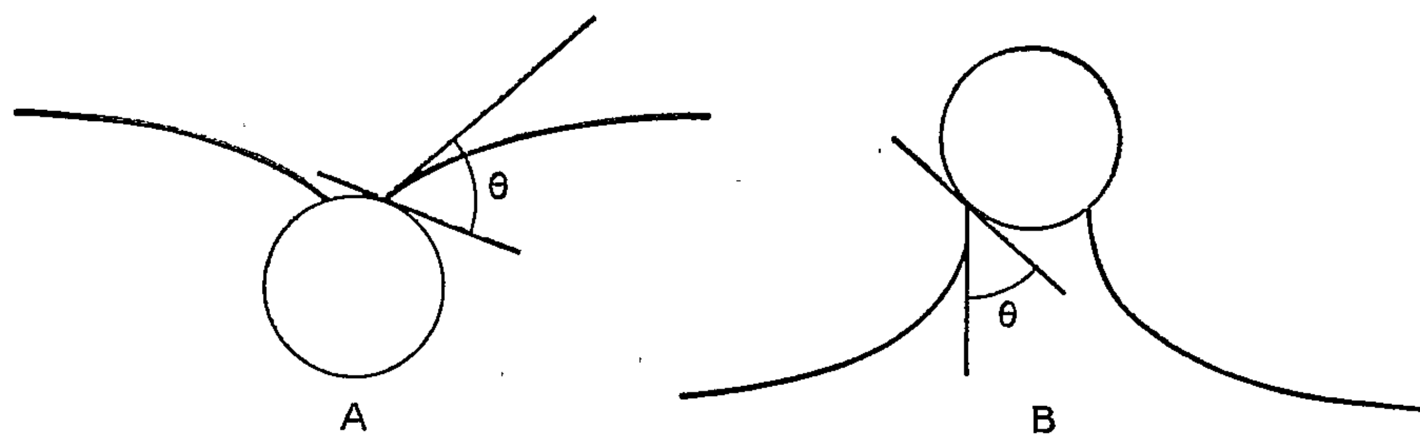


Fig. 1.

l'étrier vers le haut : on obtient ainsi des courbes généralement reproductibles. L'immersion de l'étrier ne conduit jamais à des résultats nets. On opère par petits déplacements du plateau qui porte la préparation (déplacements de 1/4 de millimètre en général).

Le calcul montre qu'il n'y a pas lieu, en première approximation, d'effectuer des corrections concernant la différence de poussée d'Archimède lors du passage de l'étrier d'une phase à l'autre.

Lors d'une mesure, on repère les déplacements de la plate-forme qui porte la préparation. Comme l'étrier se déplace au cours de la mesure par rapport au corps de la balance, une correction est nécessaire pour transformer les hauteurs de la plate-forme en hauteurs de l'étrier au-dessus de l'interface (4).

La figure 2 représente une courbe corrigée (forces en fonction des hauteurs du fil de l'étrier). Elle met en évidence la « courbe de traction » interfaciale.

La force mesurée, au maximum de la courbe de traction, est de 0,4 dyne; elle conduit à une valeur approchée de la tension interfaciale (sans doute une limite supérieure), de l'ordre de 0,1 dyne/cm.

Il y aurait lieu toutefois de déduire de la force maximale un terme hydrostatique, difficile à évaluer faute de précisions sur l'angle de raccordement.

La courbe de traction montre que la hauteur du ménisque avant sa rupture est d'environ 0,05 cm. Supposons qu'au point où la force est mesurée, le ménisque se raccorde à peu près tangentiellement aux génératrices du fil de l'étrier qui se trouvent sur le plan diamétral horizontal. Après déduction du terme hydrostatique, calculé à partir du diamètre du fil de l'étrier (0,02 cm) et de la différence des masses spécifiques des deux liquides (0,043), on est conduit à une valeur corrigée de la tension interfaciale, d'environ 0,08 dyne/cm (limite inférieure).

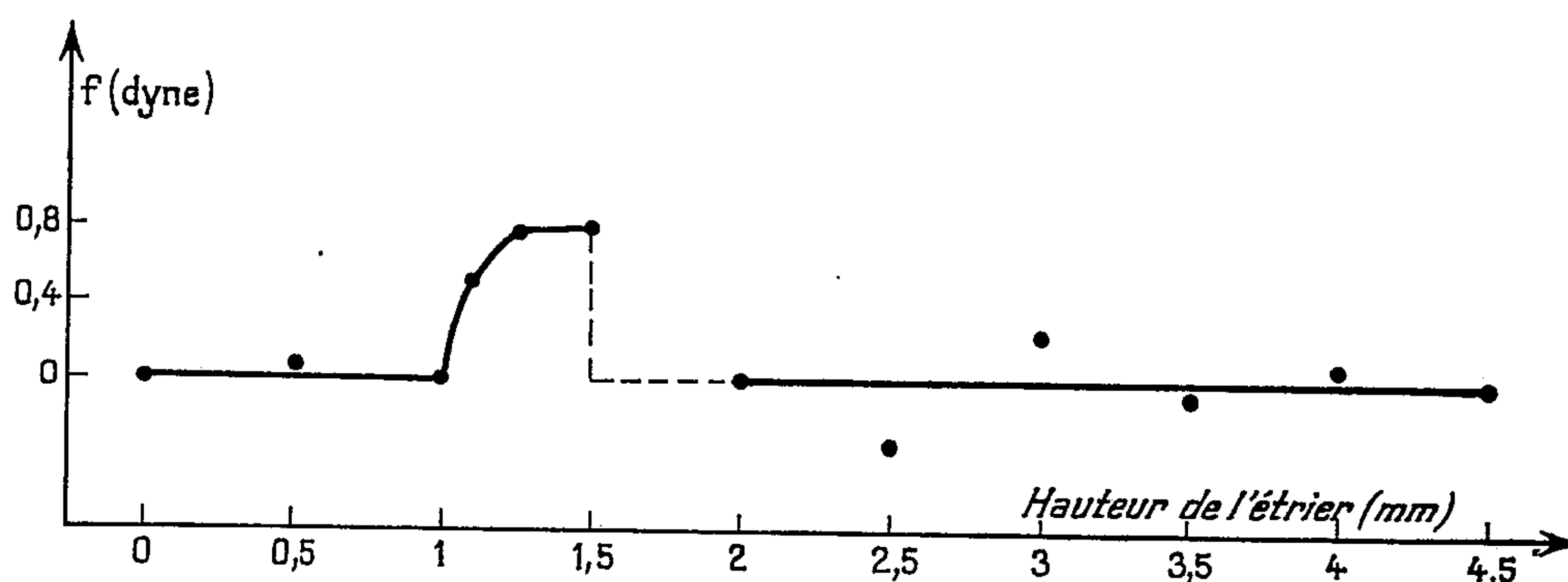


Fig. 2.

Introduisons cette valeur dans la formule classique (5) qui donne la hauteur h à laquelle le ménisque admet un plan tangent vertical $\left(h = \sqrt{2\gamma_i/\rho_{app}g}\right)$; nous obtenons $h = 0{,}06$ cm, en accord d'ordre de grandeur avec la hauteur du ménisque avant sa rupture, lue sur la courbe de traction.

Comme on le voit, l'exactitude de nos déterminations est limitée par le fait que le diamètre du fil horizontal de l'étrier est presque du même ordre de grandeur que la hauteur maximale du ménisque.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) S'il y a mouillage préférentiel parfait par le liquide inférieur, il ne se forme aucun ménisque lors de la descente de l'étrier.

(2) Rappelons que certaines solutions macromoléculaires, additionnées, dans le cas général, d'un autre constituant se séparent en deux phases; cette démixtion a reçu le nom de coacervation.

(3) *Cf.* Mme A. Dobry, *J. Chim. Phys.*, 35, 1938, p. 287.

Ultérieurement L. De Ruiter et H. G. Bungenberg de Jong (*Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap.*, Amsterdam, 50, 1947, p. 836) ont essayé sans succès de mesurer cette tension pour le système gélatine-gomme arabique par la méthode de l'anneau; ils ont obtenu une tension interfaciale de l'ordre de 10^{-3} dyne/cm par la méthode de l'ascension capillaire (méthode très discutable si le mouillage préférentiel total des parois du tube par l'une des phases n'est pas certain).

Cf. aussi Evreinova, *U. S. P. Sovrem Bol. S. S. S. R.*, no 2, 1954, p. 177.

(4) Cette correction est analogue à celle qui a été indiquée par l'un de nous au sujet de la mesure de la tension d'adhésion (J. Guastalla, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 584).

(5) *Cf.* R. Matalon, *Thèse*.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Propriétés des transistrons au germanium obtenus par double diffusion.* Note (*) de M. **René Deschamps**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les transistrons au germanium, obtenus par double diffusion selon des techniques antérieurement décrites ([2]), présentent certaines particularités qui sont étudiées ci-après. Leur résistance de base, qui dépend beaucoup de la méthode de montage, et leurs tensions de claquage, déterminées par les opérations de diffusion, ont été calculées et mesurées. Nous avons, d'autre part, porté notre attention sur des paramètres non classiques, qui deviennent importants pour le fonctionnement des transistrons en haute fréquence.

1. *Résistance de base.* — La disposition géométrique du système est représentée sur la figure 1.

Soit r_b la résistance de réaction correspondant au courant de recombinaison $(1 - \alpha)\, I_e$ des porteurs minoritaires dans la base. Une partie de r_b, r'_b, crée une tension de réaction $V = r'_b$ entre émetteur et base, par suite du passage du courant capacitif I à travers la jonction collectrice. Nous distinguerons la partie Σ_1 du collecteur située sous l'émetteur, et le reste Σ_2 du collecteur, de même que les fractions I_1 et I_2 du courant I qui correspondent à Σ_1 et Σ_2; nous définirons r'_{b_1} et r'_{b_2} par

$$V = r'_{b_1} I_1 + r'_{b_2} I_2.$$

On pourra déduire r'_b de r'_{b_1} et r'_{b_2} d'après la relation suivante :

$$r'_b = r'_{b_1} \frac{R_1^2 - R_2^2}{R_1^2} + r'_{b_2} \frac{R_2^2}{R_1^2}.$$

Les méthodes de détermination de r'_{b_1}, r'_{b_2} et r_b sont analogues. Pour r'_{b_1} par exemple, on calcule la densité de courant en chaque point de la base, puis le champ électrique, puis, par intégration, la différence entre le potentiel moyen de l'émetteur et celui de la base; cette différence de potentiel étant identifiée à KI_1; K est la résistance cherchée. Nous trouvons ainsi

$$r_b = r'_{b_1} \simeq \frac{\rho_b}{2\pi w}\left(\operatorname{Log}\frac{R_1}{R_3} - \frac{3}{4}\right), \qquad r'_{b_2} \simeq \frac{\rho_b}{2\pi w}\left(\operatorname{Log}\frac{R_2}{R_3} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\frac{R_3^2}{R_2^2}\right),$$

ρ_b étant la résistivité moyenne de la base.

Pour obtenir des transistrons, nous avons utilisé deux technologies, conduisant respectivement à $R_3 = R_2$ et à $R_3 \ll R_2$. On peut alors, dans chaque cas, calculer le rapport r'_b/r_b.

Nous avons mesuré r_b et r'_b séparément : r_b est l'impédance d'entrée du transistron quand le collecteur est ouvert, à une fréquence assez élevée pour

que $1/j\omega C_e$ soit négligeable; r'_b est l'impédance de sortie quand l'émetteur est ouvert, à une fréquence assez élevée pour que $1/j\omega C_c$ soit négligeable. Ici C_c est la capacité de la jonction collectrice, et C_e est la capacité liée au temps de transit des porteurs minoritaires dans la base. Toutefois si la surface des jonctions est très faible (cas des transistrons destinés aux très hautes fréquences), l'admittance de sortie donne non pas r'_b, mais $r'_b + r'_c$, où r'_c est la résistance entre la jonction et la connexion collectrices. Ce cas mis à part, les résultats de ces mesures sont en bon accord avec la valeur calculée de r'_b/r_b.

2. *Tensions de claquage des jonctions.* — Nous avons calculé les tensions de claquage émetteur-base V_{EB} et collecteur-base V_{CB}, pour les structures

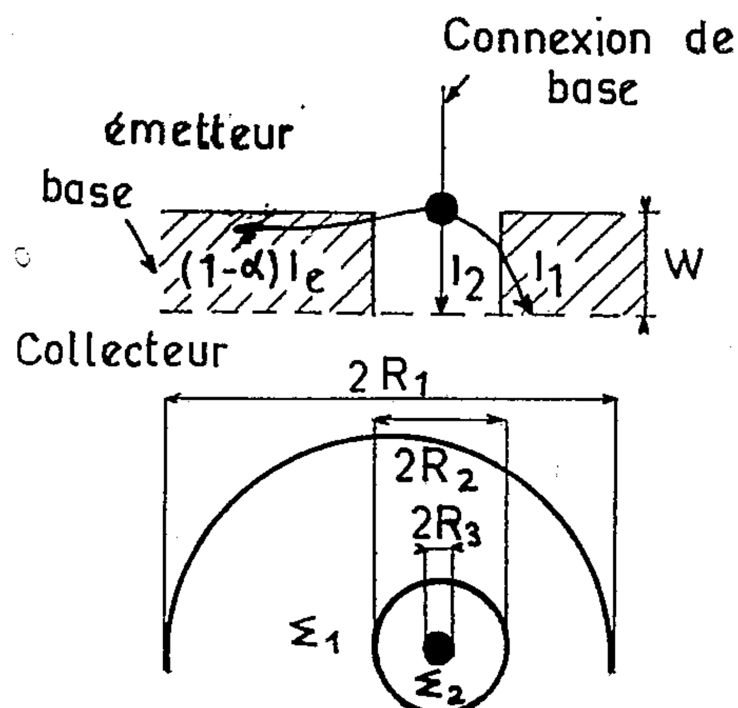


Fig. 1.

obtenues par double diffusion décrites par la Note [1] (dont nous conserverons les notations). Ainsi

$$V_{CB}^2 = \frac{2 K D_2 t_2}{C_1 x_2} \qquad (K = \text{Cte}).$$

Pour des conditions de diffusion D_2, t_2 constantes, V_{CB} varie avec la résistivité ρ_C du collecteur. De la formule précédente, il suit que

$$V_{CB}^2 \propto \rho_C.$$

Cette dernière relation a été vérifiée expérimentalement (*fig.* 2).

De même, pour deux diffusions successives, V_{EB} vaut

$$V_{EB} = \frac{K'\sqrt{\pi}}{\sqrt{C_{s2} C_{s3}}} \frac{(\lambda_2 \lambda_3)^{\frac{3}{2}}}{\lambda_3^2 - \lambda_2^2} \left(\frac{C_{s3}}{C_{s3}} \frac{\lambda_3}{\lambda_2}\right)^{\frac{\lambda_2^2 + \lambda_3^2}{2(\lambda_2^2 - \lambda_3^2)}}.$$

Nous avons pu constater expérimentalement une variation rapide de V_{EB} avec $\lambda_2^2 - \lambda_3^2$, conformément à cette formule.

3. *Fonctionnement en haute fréquence.* — Pour le fonctionnement en haute fréquence, la connaissance des paramètres classiques : résistance de

base, capacité collecteur, est insuffisante. Il intervient aussi la capacité propre de la jonction émettrice C'_e et la résistance r'_c. Nous donnons ci-dessous des méthodes de mesure de C'_e et de r'_c.

C'_e est en parallèle sur la capacité C_e; après avoir mesuré $C_e + C'_e$, on détermine la fréquence de coupure pour un courant d'émetteur I_e assez élevé pour que $C_e \gg C'_e$: cette fréquence a alors la valeur théorique : $f_a = 1/2\,\pi r_e\,C_e$; on en déduit C_e, et par suite C'_e.

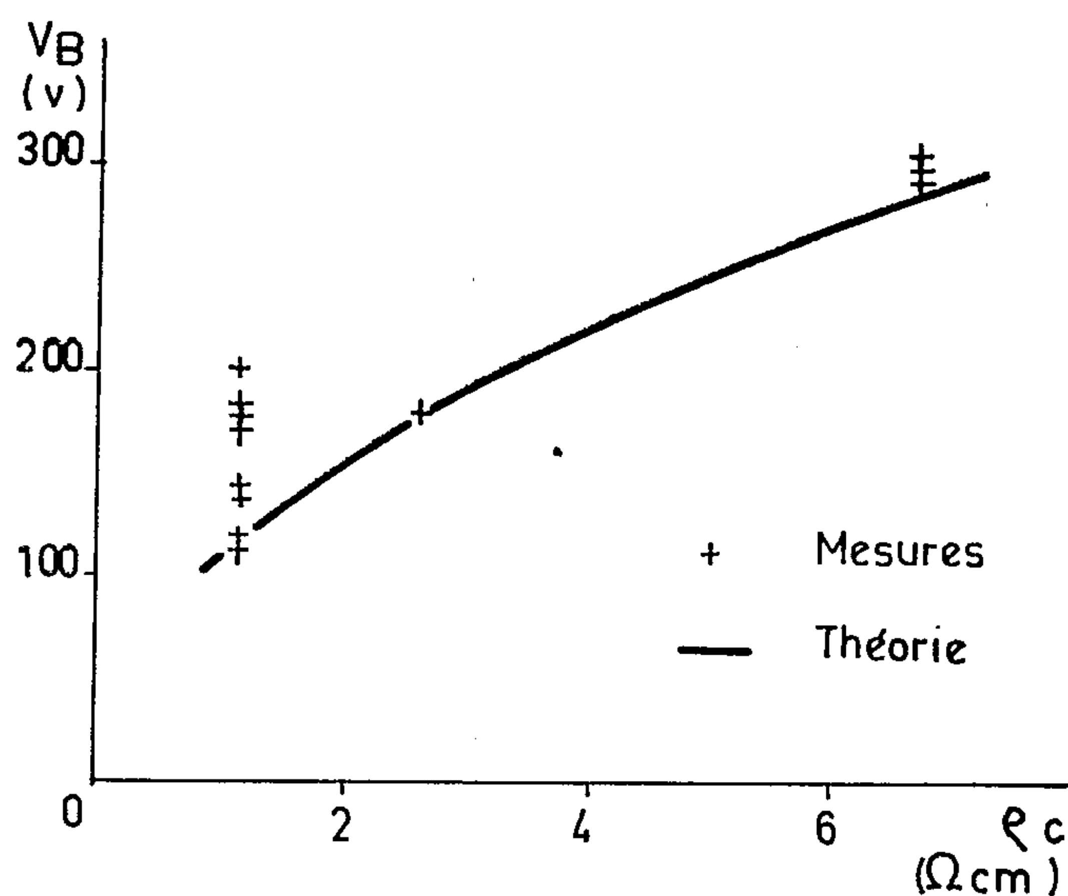


Fig. 2.

D'autre part, $1/(r'_b + r'_c)\,C_c$ a été déduit de la mesure de l'admittance de sortie du transistron à une fréquence suffisamment élevée. Si l'on désigne cette admittance par $(1/R) + j\gamma\omega$, on peut montrer que

$$\frac{1}{(r'_b + r'_c)\,C_c} = R\gamma\omega^2.$$

Ces deux dernières mesures permettent une détermination rapide du facteur de mérite. Celui-ci, en effet s'exprime par

$$F = \frac{\omega}{5}\sqrt{f_a R\gamma}.$$

Nous avons trouvé pour F des valeurs atteignant deux fois la valeur de la fréquence de coupure f_a.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) R. DESCHAMPS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3137 et 3290.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Magnétorésistance des lames minces de nickel : effet perpendiculaire.* Note (*) de MM. **Guy Goureaux** et **Antoine Colombani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans des publications antérieures (¹), nous avons indiqué dans quelles conditions de préparation les dépôts minces de nickel, obtenus par évaporation thermique, puis recuits, donnaient lieu à des phénomènes stables et reproductibles. Nous avons déjà publié les résultats concernant la conductibilité (²) et l'effet Hall (³) de ces lames. Ceux-ci concernent la variation relative de leur résistance électrique longitudinale sous l'action d'un champ magnétique. Les mesures sont effectuées sous vide à l'aide d'un montage basé sur une méthode d'opposition de tension et de phase en courant sinusoïdal basse fréquence. Le champ inducteur normal au plan de la lame et au courant de mesure est obtenu par un électroaimant dont les pièces polaires sont sous vide. L'élévation de température est fournie par un petit four placé entre les pôles.

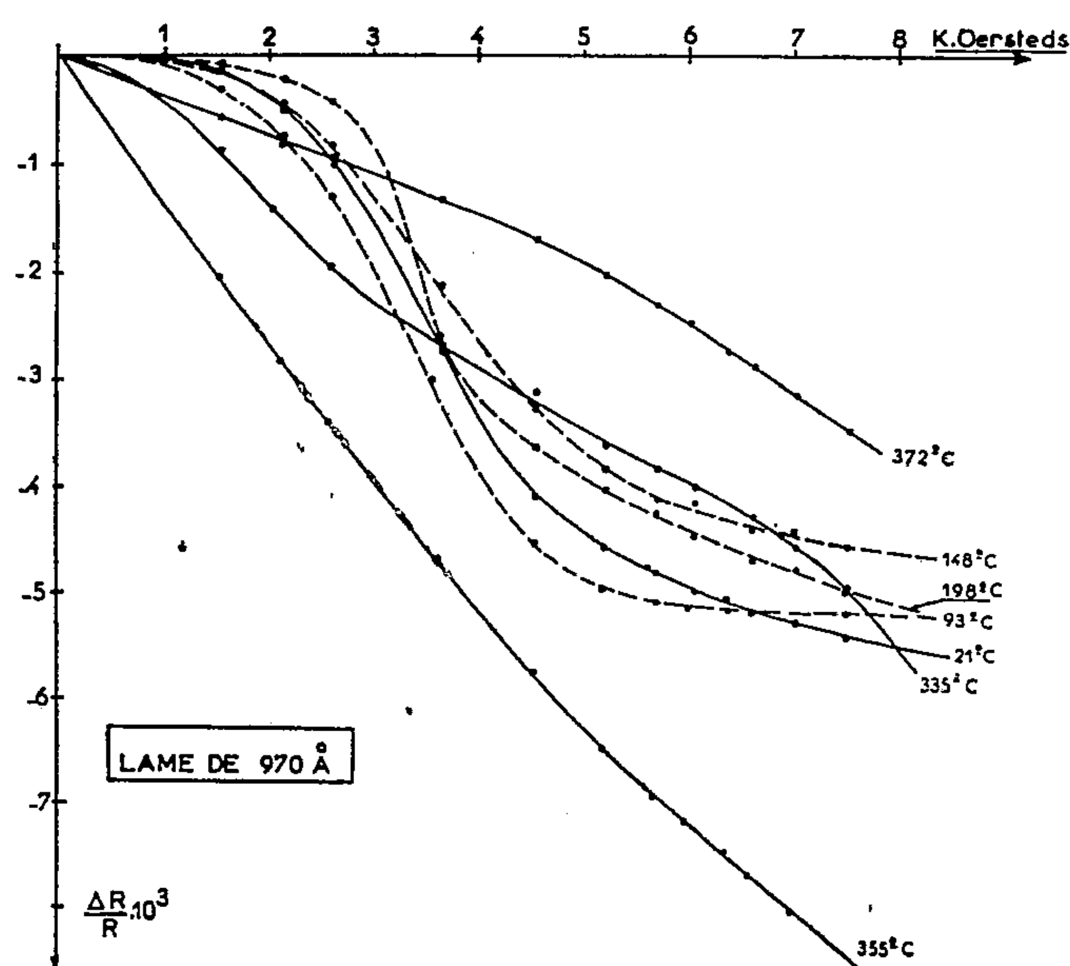


Fig. 1.

La grande sensibilité de la méthode de mesure nous a permis d'étudier ce phénomène sur toute la gamme d'épaisseurs comprises entre une cinquantaine d'angströms et 1000 Å environ. Nous avons vérifié que le rapport ΔR/R est indépendant de la fréquence du courant de mesure (dans la bande 50-10 000 Hz) et de l'intensité de ce courant tant qu'on ne dépasse pas la densité maximale admissible dans l'échantillon.

En fonction du champ appliqué et pour les températures nettement

inférieures à celle du point de Curie ferromagnétique T_f, l'allure générale du phénomène est la suivante :

1° Pour les lames d'épaisseur supérieure à 300 Å environ, cette allure est identique à celle que montre la figure 1 (tracée pour une épaisseur

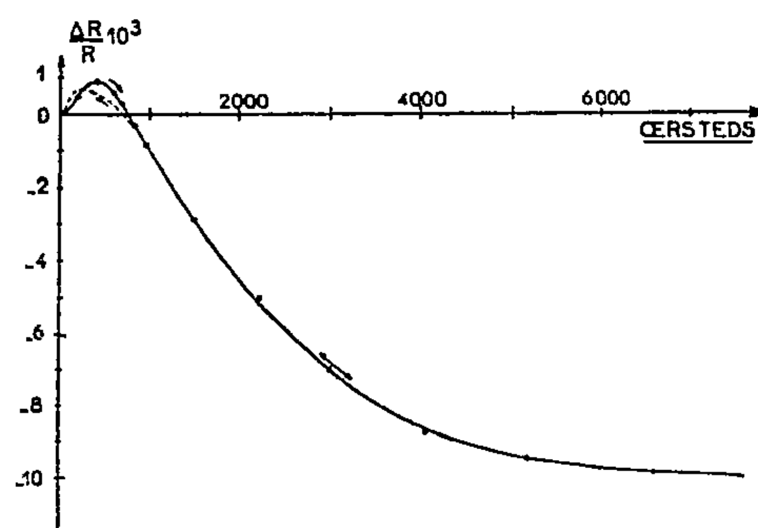


Fig. 2.

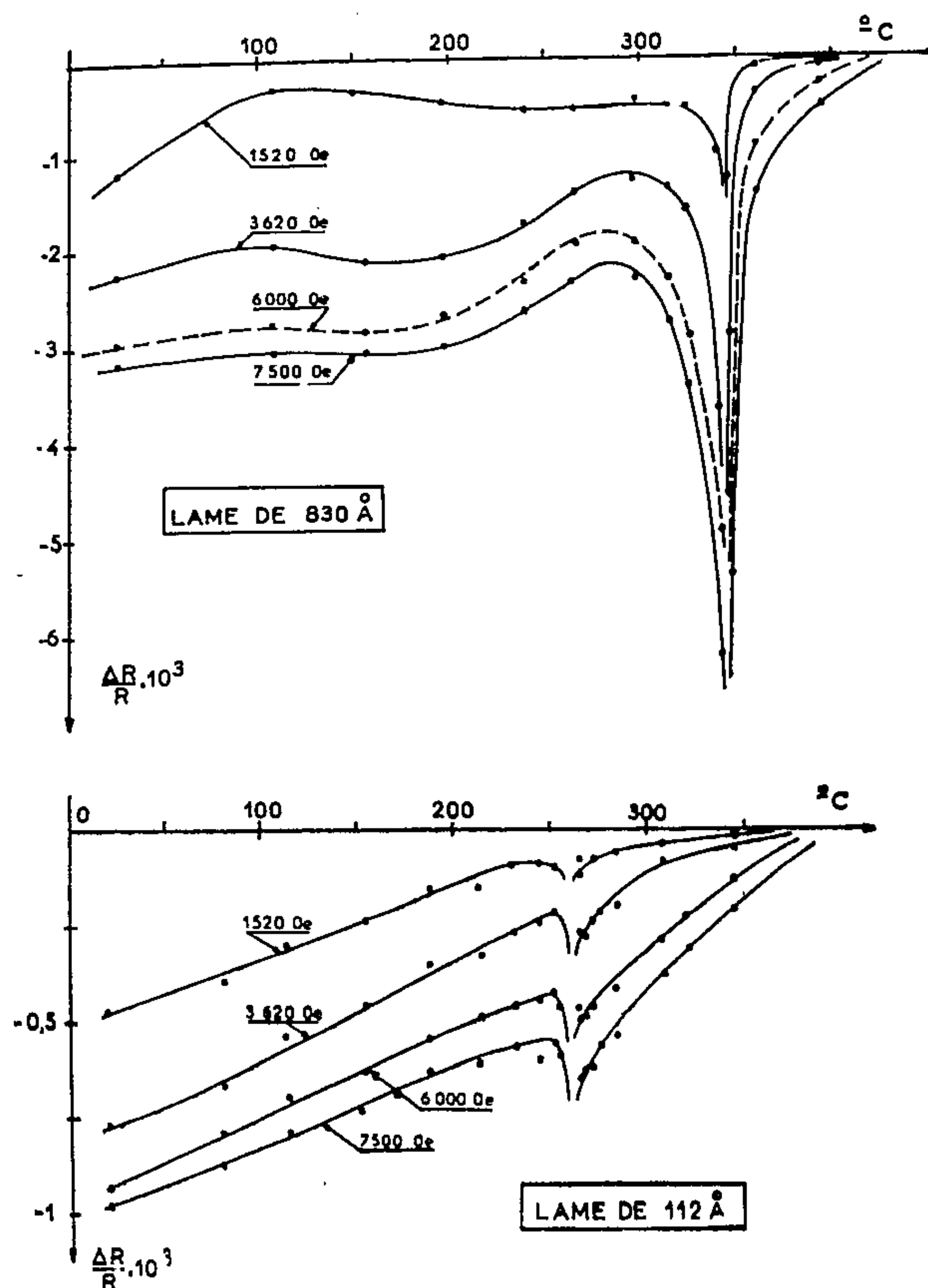


Fig. 3.

de 970 Å). En partant du champ nul, la magnétorésistance (constamment négative dans ce cas) décroît d'abord très lentement et ne devient mesurable qu'au-dessus de 1000 Oe. La décroissance s'accélère ensuite, la courbure de la courbe change de signe, puis tend très lentement vers une saturation. Cela quelque soient les dimensions de l'échantillon.

2° Pour les dépôts de plus faible épaisseur (< 300 Å), le phénomène est beaucoup plus complexe. Dans les champs assez élevés on retrouve l'allure précédemment signalée alors que le phénomène est totalement différent dans les champs relativement faibles (*fig.* 2). La magnétorésistance d'abord positive passe par un maximum, change de signe puis suit la loi générale. Quand le champ est ramené progressivement vers zéro, une grande partie de la courbe décrite à « l'aller » est parcourue au « retour », seule la région correspondant à $\Delta R/R > 0$ est irréversible.

Quand la température approche celle du point de Curie T_f, les isothermes de magnétorésistance se déforment : les concavités s'atténuent tandis que le rapport $\Delta R/R$ augmente très rapidement en valeur absolue. Une fois dépassée la température T_f, $\Delta R/R$ diminue brutalement en valeur absolue et n'est plus mesurable au-dessus de 400° C.

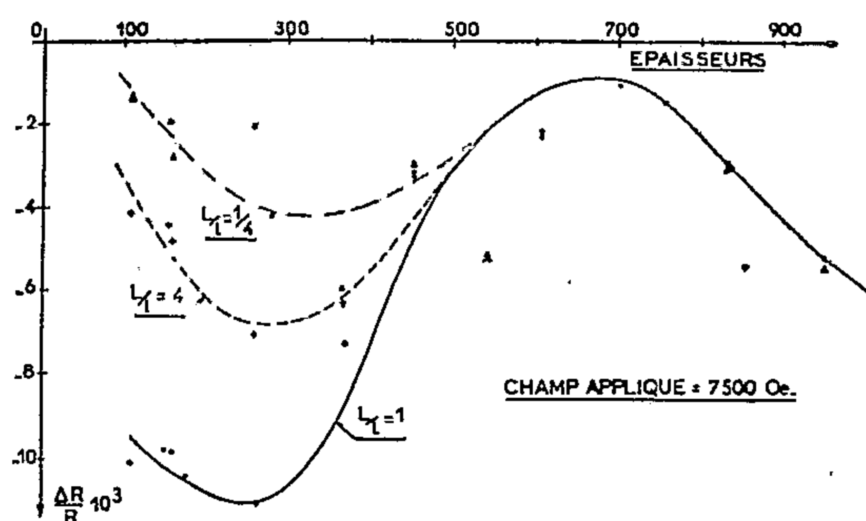


Fig. 4.

La figure 3 montre ce comportement pour une lame de chacune des deux catégories précédemment définies. Sur l'un et l'autre réseau, le passage au point de Curie se traduit par une « anomalie » très marquée.

L'étude de la « magnétorésistance perpendiculaire » en fonction de l'épaisseur des lames nous a conduit à considérer un autre phénomène intimement lié : l'influence des dimensions relatives de la lame. Nous avons mis en évidence pour les épaisseurs inférieures à 300 Å un minimum de la magnétorésistance pour un rapport $L/l = 1$ des dimensions du dépôt. La magnétorésistance augmente rapidement pour les rapports inférieurs.

Au-dessus de 500 Å les dépôts ont une magnétorésistance perpendiculaire qui n'est pas affectée par le rapport des dimensions.

Ceci étant, on peut donner l'allure générale des courbes $\Delta R/R$ en fonction de l'épaisseur des dépôts pour des rapports L/l bien définis : sur la figure 4, nous avons représenté trois courbes correspondant aux rapports $L/l = 4$, 1, 1/4. Chacune d'elles passe par un minimum bien marqué aux environs de 300 Å tandis que son maximum se situe entre 600 et 700 Å.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) G. Goureaux et A. Colombani, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 740.

(2) A. Colombani et G. Goureaux, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1979; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 303-309.

(3) G. Goureaux et A. Colombani, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 189; 248, 1959, p. 543; 249, 1959, p. 381; *Structure and Properties of thin films*, John Wiley, 1959, p. 393-401.

MAGNÉTISME. — *Sur les variations d'aimantation dues à des échauffements ou à des refroidissements, dans le domaine de Rayleigh.* Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

Sur la courbe de première aimantation et dans le domaine de Rayleigh, un échauffement ou un refroidissement donne toujours un accroissement irréversible d'aimantation dont la grandeur, toutes corrections faites, ne dépend que de l'amplitude de la variation thermique et non pas de son signe.

Lorsqu'un échantillon ferromagnétique initialement désaimanté à la température T_a, au moyen d'un champ alternatif décroissant lentement jusqu'à zéro est soumis à un champ magnétique maintenu désormais constant puis subit une variation de température de T_a à T_b, on observe une évolution de l'aimantation, qu'il s'agisse d'un échauffement ou d'un refroidissement. On a représenté sur la figure 1 les valeurs des aimantations d'un acier au carbone ($H_c = 16$ Oe), soumis à un champ constant dans le domaine de Rayleigh, en fonction du nombre de cycles thermiques décrits entre 16 et 60° C en partant soit de 16 °C, soit de 60 °C. On observe nettement dans chaque cas une augmentation d'aimantation provenant du premier changement de la température de l'échantillon.

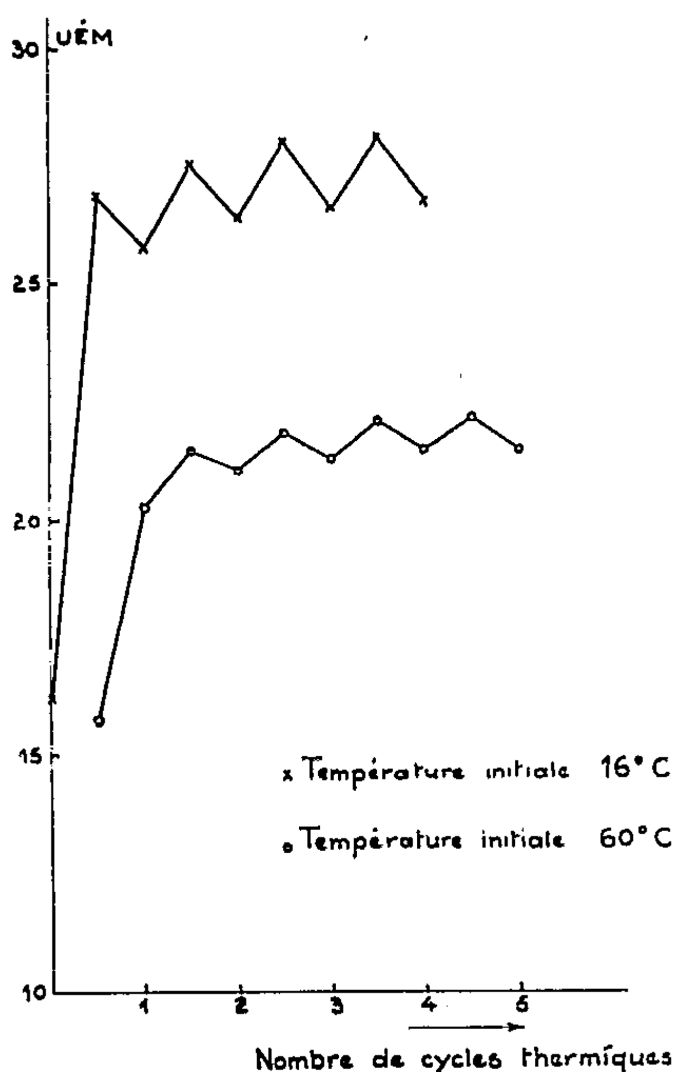


Fig. 1.

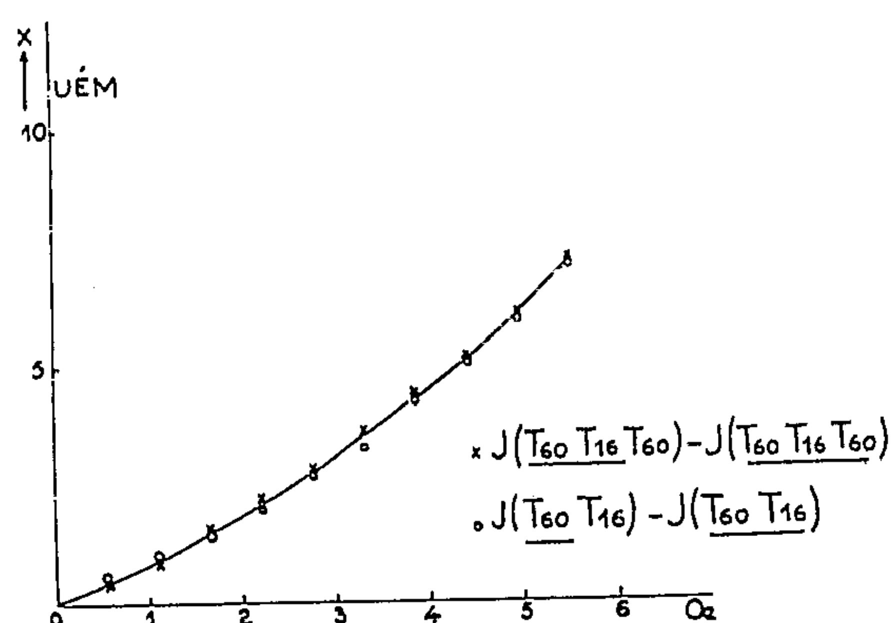


Fig. 3.

La courbe $J_{3,3\,\text{Oe}}\,(\underline{T_{16}},\ T_{60})$ portée sur la figure 2 représente l'aimantation en fonction du champ H, à 60 °C, pour H supérieur à $H_0 = 3,3$ Oe, après le traitement initial suivant : désaimantation à 16° C, application

de H_0 à 16° C, élévation de la température de 16 à 60 °C dans ce même champ H_0. Cette courbe se raccorde rapidement avec la courbe $J(\underline{T_{16}, T_{60}})$ représentant la variation de l'aimantation avec le champ, à 60 °C, après désaimantation à 16 °C et réchauffement dans un champ nul jusqu'à 60 °C. Il en est de même si l'on prend $H_0 = 1{,}1$ Oe.

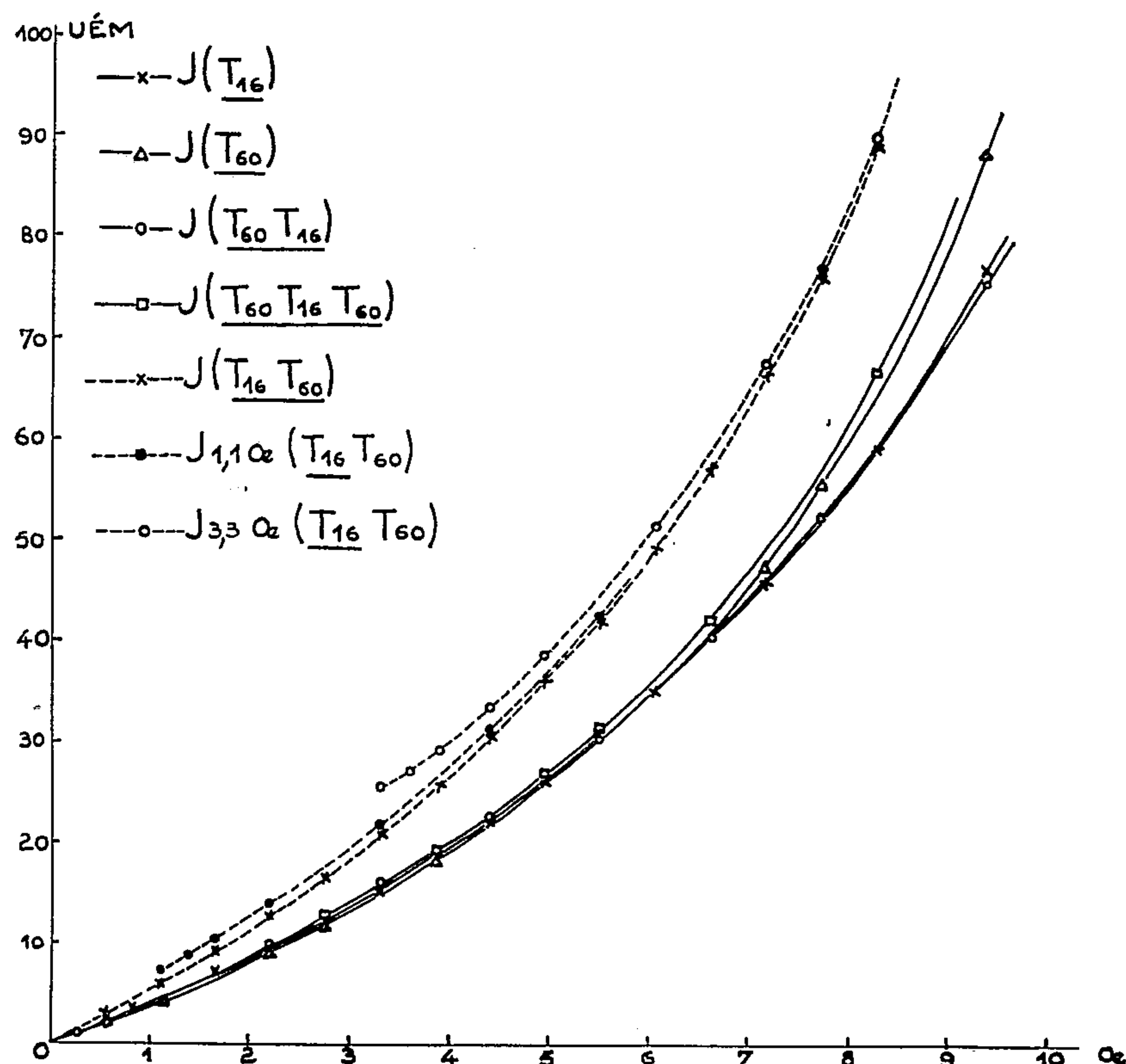


Fig. 2.

D'une manière générale, convenons de représenter par $J(\underline{T_a, T_b, \ldots, T_i}, T_j)$ l'aimantation prise à T_j d'un échantillon soumis successivement aux températures $T_a, \ldots, T_j$, désaimanté à T_a, le champ magnétique ayant été appliqué au moment où l'échantillon possède la dernière température soulignée T_i.

Dans ces conditions, on peut admettre que la variation d'aimantation due à un échauffement de 16 à 60 °C comprend deux parties dont la première provient de la différence entre les courbes $J(\underline{T_{16}, T_{60}})$ et $J(\underline{T_{16}})$ et la seconde que nous désignerons par $X(T_{16}, T_{60})$ représente l'effet pur de l'échauffement, de sorte qu'on peut écrire

$$X(T_{16}, T_{60}) = J(T_{16}, \underline{T_{60}}) - J(\underline{T_{16}}, T_{60}). \qquad (1)$$

De même l'effet pur du refroidissement peut être représenté par

$$X(T_{60}, T_{16}) = J(\underline{T_{60}}, T_{16}) - J(\underline{T_{60}, T_{16}}). \qquad (2)$$

Cependant la comparaison de $X(T_{16}, T_{60})$ et de $X(T_{60}, T_{16})$ est rendue difficile par le fait qu'à champ égal les aimantations de comparaison sont très différentes : en effet, tandis que les courbes $J(\underline{T_{16}})$, $J(\underline{T_{60}})$, $J(\underline{T_{60}, T_{16}})$ sont voisines les unes des autres, la courbe $J(\underline{T_{16}, T_{60}})$ en est nettement séparée.

Comme le montre la figure 2, on remarque cependant que la courbe $J(\underline{T_{60}, T_{16}, T_{60}})$ est très voisine du groupe des trois premières courbes. tout au moins au-dessous de 5,5 Oe. Il semble alors préférable de définir l'effet pur de l'échauffement par la différence

$$X(T_{16}, T_{60}) = J(\underline{T_{60}, T_{16}}, T_{60}) - J(\underline{T_{60}, T_{16}, T_{60}}). \tag{3}$$

Nous avons alors comparé sur la figure 3 les valeurs de $X(T_{60}, T_{16})$ et de $X(T_{16}, T_{60})$, défini par la relation (3). On constate alors que les effets purs de l'échauffement ou du refroidissement sont égaux, tout au moins jusqu'à 5,5 Oe :

$$X(T_{16}, T_{60}) = X(T_{60}, T_{16}).$$

(*) Séance du 20 juin 1960.

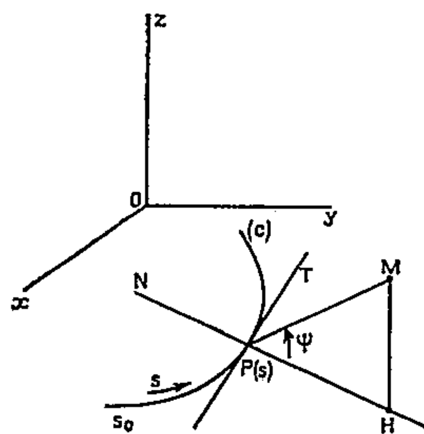
(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Généralisation de la condition aux arêtes.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La condition aux arêtes [(1) à (4)], établie pour un écran plan, infiniment mince et infiniment conducteur, détermine l'ordre d'infinitude des composantes du champ électromagnétique et de la densité superficielle de courant au voisinage de l'arête; on sait, en outre, que son observation assure de l'unicité de la solution (4). J'ai l'intention de généraliser cette condition en considérant un solide parfaitement conducteur et présentant une arête, courbe plane, continue, et telle qu'en chacun de ses points la section normale soit le rectiligne d'un dièdre dont les faces font un angle constant avec le plan de l'arête.

Soient (*fig.* 1) :

$$x_0 = u(s), \qquad y_0 = v(s), \qquad z_0 = 0, \tag{1}$$



les équations paramétriques des coordonnées d'un point P de l'arête (C), en fonction de l'arc s. Soient M un point du plan normal, $\overline{\mathrm{PM}} = \rho$, ψ l'angle du rayon vecteur $\overline{\mathrm{PM}}$ avec le plan xOy de l'arête. Si je considère un cylindre circulaire de rayon ρ, ayant pour axe la tangente à l'arête, F étant une composante du champ électromagnétique, il lui correspond une puissance dont l'expression infinitésimale est, à un facteur près, $F^2 \rho\, d\rho$. Si F varie comme ρ^t, l'intégrale $\int_{\rho_0}^{\rho_1} \rho^{2t+1}\, d\rho$ doit demeurer bornée quel que soit ρ_0, ce qui impose la condition $t \geqq -1$.

Les coordonnées du point M (x, y, z) sont

$$x = u(s) + \rho v'(s)\cos\psi, \qquad y = v(s) - \rho u'(s)\cos\psi, \qquad z = \rho\sin\psi. \tag{2}$$

Je choisis un nouveau système de coordonnées curvilignes orthogonales :

$$x^1 = \rho, \qquad x^2 = s, \qquad x^3 = \psi; \tag{3}$$

il vient, dans ce système,

$$ds^2 = (e_i\, dx^i)^2, \tag{4}$$

avec

$$(5) \qquad e_1 = 1, \qquad e_2 = 1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi, \qquad e_3 = \rho,$$

R étant le rayon de courbure de l'arête au point P :

$$(6) \qquad R = \frac{1}{u'v'' - v'u''}.$$

J'écris la condition

$$(7) \qquad \operatorname{div}\vec{E} = 0;$$

d'où ([5])

$$(8) \qquad \frac{1}{e_1 e_2 e_3}\left(\frac{\partial}{\partial x^1} e_2 e_3 E_1 + \frac{\partial}{\partial x^2} e_3 e_1 E_2 + \frac{\partial}{\partial x^3} e_1 e_2 E_3\right) = 0,$$

ou

$$(9) \qquad \frac{\partial}{\partial \rho}\left[\rho\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_\rho\right] + \frac{\partial}{\partial s}(\rho E_s) + \frac{\partial}{\partial \psi}\left[\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_\psi\right] = 0,$$

soit, pour les termes principaux, ρ tendant vers zéro :

$$(10) \qquad \frac{\partial}{\partial \rho}(\rho E_\rho) + \frac{\partial E_\psi}{\partial \psi} = 0.$$

J'écris maintenant l'équation

$$(11) \qquad \overrightarrow{\operatorname{rot}\operatorname{rot}\vec{E}} - k^2\vec{E} = 0,$$

en rappelant la relation ([5]) :

$$(12) \qquad \operatorname{rot}_i\vec{E} = \frac{1}{e_j e_k}\left(\frac{\partial}{\partial x^j} e_k E_k - \frac{\partial}{\partial x^k} e_j E_j\right),$$

i, j, k, formant une permutation circulaire.

Il vient, pour $i = 1$:

$$(13) \qquad \frac{\partial}{\partial s}\left\{\frac{\rho}{1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi}\left[\frac{\partial}{\partial \rho}\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_s - \frac{\partial E_\rho}{\partial s}\right]\right\}$$
$$- \frac{\partial}{\partial \psi}\left\{\frac{1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi}{\rho}\left[\frac{\partial E_\rho}{\partial \psi} - \frac{\partial}{\partial \rho}\rho E_\psi\right]\right\} - k^2\rho\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_\rho = 0,$$

soit, en ne conservant que les termes principaux :

$$(14) \qquad \frac{\partial^2 E_\rho}{\partial \psi^2} - \frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho\frac{\partial E_\psi}{\partial \psi}\right) = 0,$$

et, en tenant compte de (10) :

$$(15) \qquad \frac{\partial^2 E_\rho}{\partial \psi^2} + \frac{\partial}{\partial \rho}\left[\rho\frac{\partial}{\partial \rho}(\rho E_\rho)\right] = 0.$$

Posons

$$E_\rho = \alpha(s, \psi)\rho^t; \tag{16}$$

il vient

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \psi^2} + (t+1)^2 \alpha = 0, \tag{17}$$

dont la solution générale est

$$\alpha = A(s) \sin[(t+1)\psi + \psi_0]. \tag{18}$$

Je mesure maintenant l'angle ψ à partir de l'une des faces du rectiligne du dièdre. Comme nous devons avoir $\alpha = 0$ pour $\psi = 0$, nous choisirons

$$\alpha = A \sin(t+1)\psi. \tag{19}$$

En outre, $\alpha = 0$ pour $\psi = 2\pi - \theta$, θ étant l'angle rectiligne du dièdre, d'où

$$(t+1)(2\pi - \theta) = K\pi \qquad (-1 \leqq t \leqq 0), \tag{20}$$

d'où $K = 1$, et

$$t = -\frac{1}{2} \frac{1 - \frac{\theta}{\pi}}{1 - \frac{\theta}{2\pi}}, \tag{21}$$

condition qui généralise celle de M. Meixner [3], établie pour un écran plan ($\theta = 0$, $t = -1/2$).

D'après (10), nous concluons que E_ψ est de la forme

$$E_\psi = \beta(s, \psi)\rho^t. \tag{22}$$

Portons ces relations dans (13) et ne conservons que les termes principaux; il vient

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(\rho \frac{\partial E_s}{\partial \rho}\right) - \rho \frac{\partial^2 E_\rho}{\partial s^2} = 0. \tag{23}$$

Nous voyons que E_s est en ρ^{t+1} ($t + 1 > 0$), donc $E_s = 0$ pour $\rho = 0$.

Nous obtenons les mêmes conclusions pour $\mathcal{H}_\rho$, $\mathcal{H}_\psi$, $\mathcal{H}_s$. Quant à la densité superficielle de courant $\vec{i}$, l'application du théorème d'Ampère nous montre que j_s est en ρ^t et j_ρ en ρ^{t+1}; j_s peut devenir infinie, tandis que j_ρ demeure bornée.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) Lord RAYLEIGH, *Scientific papers*, 4, 1903, p. 288.

(2) C. J. BOUWKAMP, *Physica*, 12, 1946, p. 467.

(3) J. MEIXNER, *Ann. Physik*, 6, 1949, p. 1-9.

(4) P. POINCELOT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3324; 246, 1958, p. 3418; 247, 1958, p. 2312; 248, 1959, p. 2182; 249, 1959, p. 950; *Ann. Télécom.*, 15, nos 3-4, 1960, p. 77-83.

(5) L. DE BROGLIE, *Problèmes de propagations guidées d'ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, 2e éd., 1951, p. 8, § 3.

ÉLECTRONIQUE. — *Stabilisateur de courant pour électroaimant de laboratoire.* Note (*) de M. **Pierre Pilod**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Description d'un stabilisateur de courant continu pour une puissance de plus de 4 kW. L'amplificateur comprend quatre étages de transistors et un étage de puissance constitué par une dynamo. Un artifice permet de réduire l'influence de la température. La stabilité est de 2/10 000e pour une durée d'utilisation d'une demi-heure.

Le stabilisateur de courant que nous décrivons est destiné à l'alimentation des bobines d'un électroaimant de laboratoire, utilisé pour des études de polarisation rotatoire magnétique. La nature des solutions étudiées, la longueur de la cuve et la différence de potentiel magnétique entre ses faces, les caractéristiques de l'analyseur à pénombre, sont telles que les rotations peuvent être mesurées avec une précision de 1/1300e environ en valeur relative; une stabilité de 5/10 000e du courant dans les enroulements peut donc être considérée comme suffisante.

L'intensité maximale dans les bobines est de 18 A; pour cette valeur du courant, la différence de potentiel aux extrémités de l'enroulement varie entre 210 et 240 V selon la température de celui-ci.

Il est nécessaire de prévoir l'inversion du sens du courant dans les bobines et le réglage continu de l'intensité à partir d'une valeur nulle. Ces manœuvres sont indispensables, en particulier, pour la désaimantation de l'appareil.

Le générateur de courant continu employé est une dynamo à excitation indépendante entraînée par un moteur synchrone. L'alimentation de l'inducteur se fait à partir du réseau 110 V continu du laboratoire par l'intermédiaire du potentiomètre P et d'un inverseur (*fig.* 1). Un grand avantage de ce circuit d'alimentation est de supprimer tout contact mobile dans le circuit des bobines de l'électroaimant.

La stabilisation du courant est obtenue en asservissant l'intensité dans l'inducteur aux variations du courant dans l'enroulement de l'électroaimant. Le stabilisateur peut être représenté par le schéma général d'un système à contre-réaction, dans lequel l'amplificateur comprend quatre étages électroniques à transistors et un étage final de puissance constitué par la dynamo.

L'organe détecteur d'écart comprend aussi le premier étage d'amplification. Un signal V est recueilli aux extrémités d'une résistance ρ de 0,5 Ω, en constantan, placée en série avec les bobines de l'électroaimant. Un potentiomètre de 1000 Ω permet de prélever une fraction V_S du signal V qu'on oppose à la tension de référence V_e.

L'amplificateur est attaqué par l'écart $V_S - V_e$.

Dans le cas d'un transistor, la tension de référence V_e doit être considérée comme la somme de deux termes, l'un V_r correspondant à la source

de référence, l'autre *e* étant la tension de l'espace émetteur-base du transistor. Le terme *e* varie considérablement avec la température. Pour éviter de faire appel à un thermostat, nous avons utilisé un artifice déjà employé par E. Cassignol, P. Chausson, G. Giralt et J.-C. Polisset [1]. Ces auteurs ont remarqué qu'il était possible de trouver un transistor et une diode Zener tels que le gradient de tension en fonction de la température de l'espace émetteur-base du transistor soit opposé à celui de la diode.

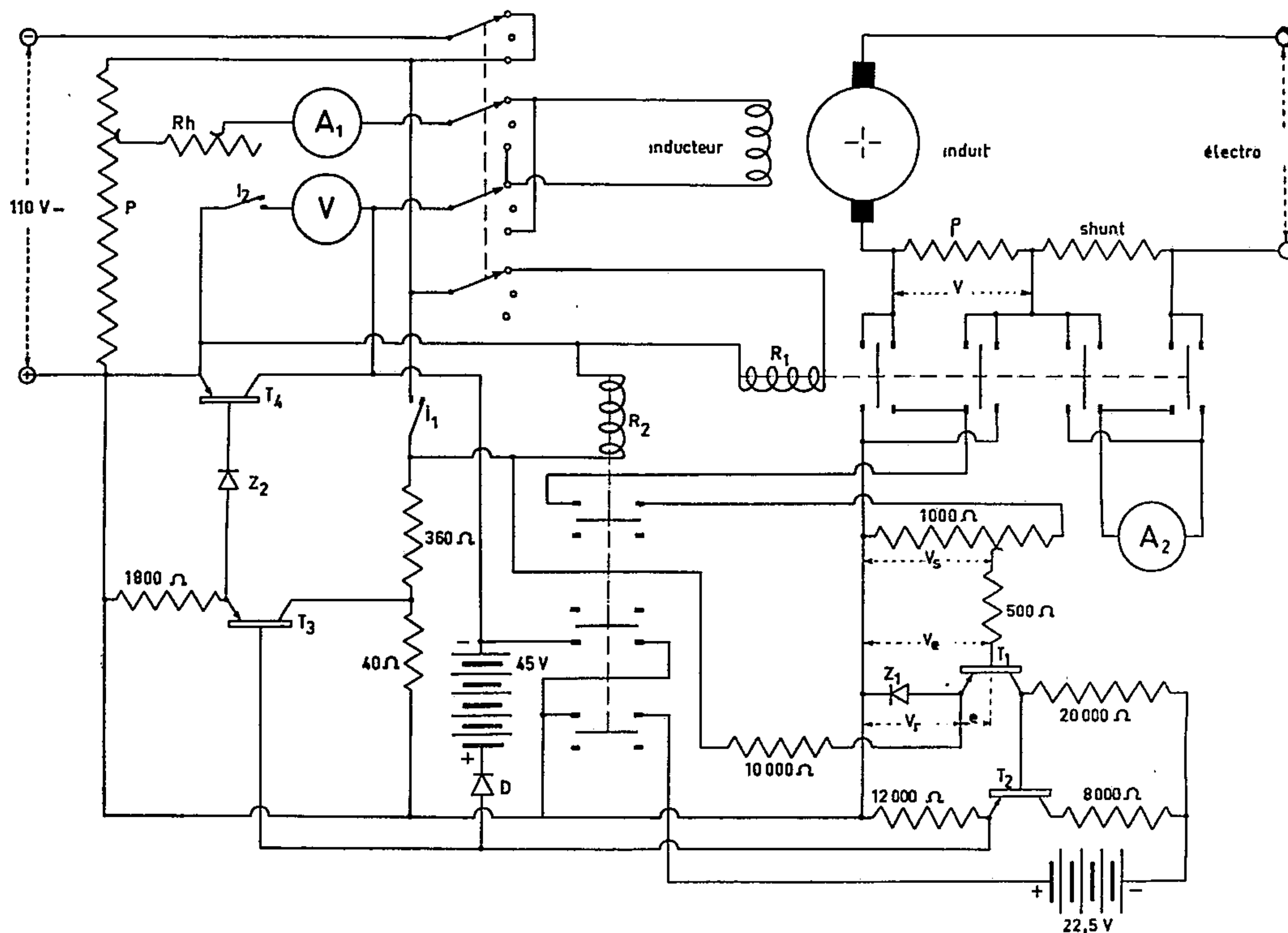


Fig. 1. — Schéma électrique du stabilisateur.

On peut donc obtenir une compensation correcte des effets de température en utilisant une diode Zener comme source de référence proprement dite; nous avons sélectionné à la suite d'une série de mesures, une diode Zener Z_1 et un transistor T_1 qui assurent une bonne compensation (le gradient de température de la somme $V_r + e$ est égal à 0,25 mV/° C). Pour réduire les variations de température, les deux éléments sont placés très près l'un de l'autre dans une enceinte métallique épaisse isolée thermiquement du milieu ambiant; cette enceinte contient aussi le transistor T_2 constituant le deuxième étage d'amplification.

Les deux autres étages sont constitués par les transistors T_3 et T_4, ce dernier pouvant dissiper une puissance maximale de 80 W. La polarisation de la base du transistor T_4 est obtenue à l'aide d'une diode Zener Z_2. L'étude du gain de la chaîne ouverte en fonction de la fréquence fait apparaître une fréquence de coupure de 5 Hz. Pour cette fréquence la

variation du gain en fonction de la fréquence est de — 17 dB par décade, ce qui garantit la stabilité de la chaîne fermée.

Pour terminer, mentionnons les relais : R_1, destiné à l'inversion du signal d'attaque de l'amplificateur lors de l'inversion du courant dans l'inducteur, et R_2, permettant la mise hors circuit du régulateur.

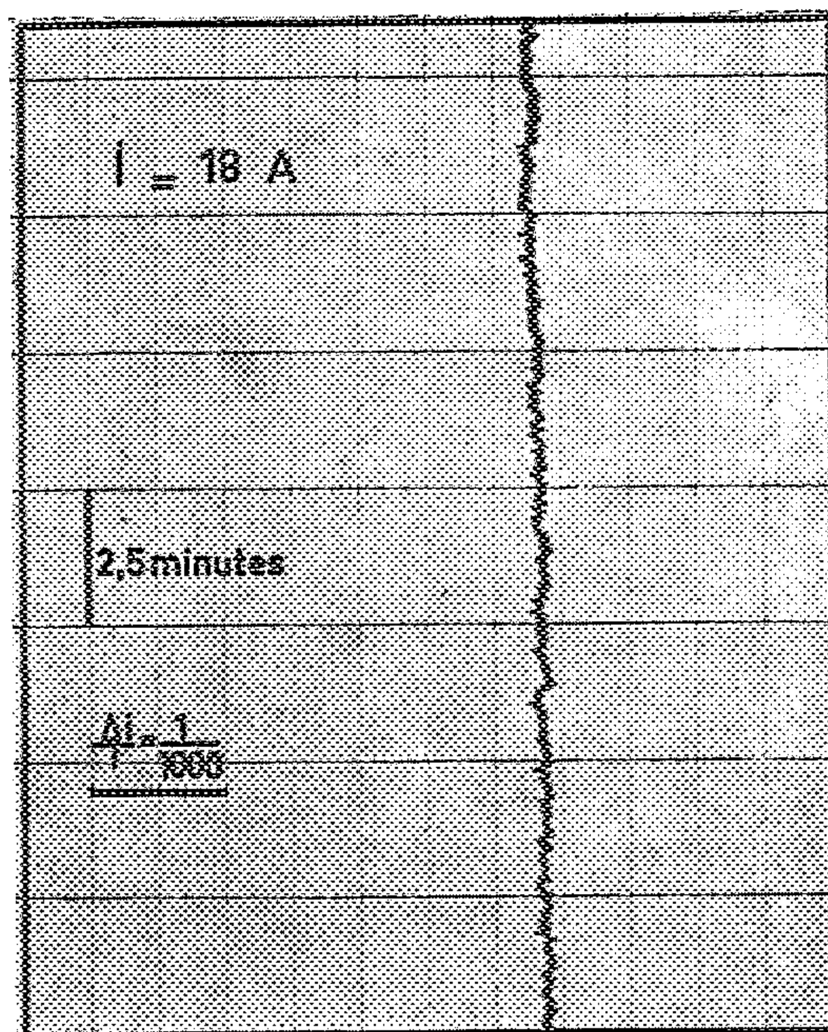


Fig. 2. — Enregistrement des variations du courant en fonction du temps.

La figure 2 donne un enregistrement du courant dans les bobines de l'électroaimant en fonction du temps. Les variations de l'intensité sont de l'ordre de 2/10 000e en valeur relative, pour une durée d'utilisation d'une demi-heure. Nous avons constaté en faisant les enregistrements, une légère oscillation, d'une fréquence voisine de 0,5 Hz. Nous avons vérifié que ce phénomène était dû à un défaut d'équilibrage dynamique du groupe convertisseur. L'amplitude des oscillations, inférieure à 1/10 000e de l'intensité, ne présente aucun inconvénient, compte tenu des performances demandées à l'appareil.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) *Comptes rendus*, 249, n° 5, 1959, p. 659.

(Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.)

ÉLECTRONIQUE. — *Calcul de la réponse en fréquence d'un amplificateur à transistors non linéaire.* Note (*) de M. IGOR GUMOWSKI, transmise par M. Charles Camichel.

Appliquant la méthode de Poincaré à l'équation différentielle fonctionnelle décrivant le comportement non linéaire d'un amplificateur opérationnel à transistors, l'auteur met en évidence une solution périodique sous forme d'une série en puissances entières d'un paramètre.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré qu'un amplificateur à transistors du type opérationnel peut être décrit, lorsqu'il fonctionne près de sa limite de stabilité, par l'équation différentielle fonctionnelle.

(1) $$\begin{cases} T_0 u'(t) + u(t) + kH u[t - f(u)] = T_0 V'_e(t) + V_e(t), \\ f(u) = \tau_0 + \tau_1 u(t) + \tau_2 u^2(t) + \ldots, \end{cases}$$

où T_0, kH, τ_0, τ_1, ... sont des constantes réelles.

Cherchons une solution périodique de (1) lorsque $V_e(t) = E \sin \omega t$ et $\tau_i = 0$, $i > 2$. Posant

$$\alpha T_0 = -1, \qquad \beta T_0 = -kH, \qquad g(t) = T_0^{-1} (\sin \omega t + \omega T_0 \cos \omega t),$$

l'équation (1) se réduit à

(2) $$u'(t) = \alpha u(t) + \beta u[t - \tau_0 - \tau_1 u(t) - \tau_2 u^2(t)] + E g(t).$$

Suivant la méthode de Poincaré cherchons la solution périodique de (2) de même période que $g(t)$ sous la forme

(3) $$u(t) = u_0(t) + E u_1(t) + E^2 u_2(t) + \ldots,$$

où les $u_i(t)$ sont également périodiques avec la même période.

Substituant (3) dans (2) et égalant les termes indépendants de E on obtient

(4) $$u'_0(t) = \alpha u_0(t) + \beta u_0[t - \tau_0 - \tau_1 u_0(t) - \tau_2 u_0^2(t)].$$

Considérant que (2) décrit l'amplificateur dans son état « stable », c'est-à-dire lorsqu'il fonctionne comme amplificateur, et non pas comme oscillateur synchronisé, (4) ne peut admettre d'autre solution périodique que la solution triviale $u_0(t) = 0$. Puisque près de la limite de stabilité $kH \gg 1$, $|\beta| \gg |\alpha|$ on peut montrer que ceci est le cas lorsque $1 + \beta\tau_0 > 0$. Posons

(5) $$\bar{f}(E) = \tau_1 u(t) + \tau_2 u^2(t) = (\tau_1 u_1) E + (\tau_1 u_2 + \tau_2 u_1^2) E^2 + \ldots.$$

Puisque $\bar{f}(0) = 0$, on a

(6) $$\begin{cases} u_k[t - \tau_0 - \bar{f}(E)]_{E=0} = u_k(t - \tau_0) \qquad (k = 1, 2, \ldots), \\ \left(\dfrac{\partial u_k}{\partial E}\right)_{E=0} = -\tau_1 u'_k(t - \tau_0)\, u_1(t), \\ \left(\dfrac{\partial^2 u_k}{\partial E^2}\right)_{E=0} = \tau_1^2 u''_k(t - \tau_0)\, u_1^2(t) - 2u'_k(t - \tau_0)\,[\tau_1 u_k(t) + \tau_2 u_1^2(t)], \\ \ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Substituant (3) dans (2) on obtient

$$(7)\quad \begin{aligned} &E u'_1(t) + E^2 u'_2(t) + \ldots \\ &\quad = E g(t) + E \alpha u_1(t) + E^2 \alpha u_2(t) + \ldots + E \beta u_1 [t - \tau_0 - \bar{f}(E)] \\ &\qquad + E^2 \beta u_2 [t - \tau_0 - \bar{f}(E)] + \ldots. \end{aligned}$$

Écrivant

$$(8)\quad u_k[t - \tau_0 - \bar{f}(E)] = u_k(t - \tau_0) + E\left(\frac{\partial u_k}{\partial E}\right)_{E=0} + \frac{1}{2} E^2 \left(\frac{\partial^2 u_k}{\partial E^2}\right)_{E=0} + \ldots$$

et tenant compte de (6), identifions les coefficients de E^k dans (7).

Nous obtenons alors un système d'équations linéaires

$$(9)\quad \left\{ \begin{aligned} &u'_1(t) - \alpha u_1(t) - \beta u_1(t - \tau_0) = g(t), \\ &u'_2(t) - \alpha u_2(t) - \beta u_2(t - \tau_0) = -\beta \tau_1 u'_1(t - \tau_0) u_1(t), \\ &u'_3(t) - \alpha u_3(t) - \beta u_3(t - \tau_0) \\ &\quad = \frac{1}{2} \beta \tau_1^2 u''_1(t - \tau_0) u_1^2(t) - \beta \tau_1 u'_2(t - \tau_0) u_1(t) - \beta u'_1(t - \tau_0)[\tau_1 u_2(t) + \tau_2 u_1^2(t)], \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \right.$$

qui peut s'intégrer de proche en proche sous forme finie. En effet, posant

$$P^2(x) = (\alpha + \beta \cos \tau_0 x)^2 + (x + \beta \sin \tau_0 x)^2, \qquad Q^2(x) = 1 + (T_0 x)^2,$$

on obtient

$$(10)\quad \left\{ \begin{aligned} &u_1(t) = \frac{1}{T_0} \frac{Q(\omega)}{P(\omega)} \sin(\omega t + \varphi - \theta_1), \\ &u_2(t) = -\frac{\beta \tau_1 \omega Q^2(\omega)}{2 T_0 (\alpha + \beta) P^2(\omega)} \sin \omega \tau_0 - \frac{\beta \tau_1 \omega Q^2(\omega)}{2 T_0 P^2(\omega)} \frac{\sin[2\omega(t - \tau_0) + \varphi - \theta_1 - \theta_2]}{P(2\omega)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{aligned} \right.$$

où

$$\operatorname{tg} \varphi = \omega T_0 \qquad \text{et} \qquad \operatorname{tg} \theta_k = \frac{k\omega + \beta \sin k\omega\tau_0}{\alpha + \beta \cos k\omega\tau_0} \qquad (k = 1, 2, \ldots).$$

Appelons fréquence de résonance la fréquence $f_0 = \omega_0/2\pi$ pour laquelle $P(\omega)$ est minimal. Si la seule solution périodique de (4) est $u_0(t) = 0$, $P(\omega_0) \neq 0$.

Examinant (9) et (10) on peut remarquer que chaque $u_k(t)$ contient un terme de la forme

$$(11)\quad a_k F(\omega) \frac{\sin[k\omega(t - \tau_0)] + \psi_k}{P(k\omega)}, \qquad F(k^{-1}\omega_0) \neq \min,$$

où a_k et ψ_k sont certaines constantes. Puisque $P(\omega)$ est minimol pour $\omega = \omega_0$, (11) est maximal pour $\omega = \omega_0/k$. Par conséquent, la réponse sinusoïdale de l'amplificateur a une distorsion harmonique appréciable pour tous les sous-multiples entiers de ω_0. Ce comportement fut vérifié expérimentalement : bien que l'importance de cette distorsion décroisse lorsque k augmente, sans qu'il y ait écrétage du signal elle fut décelée jusqu'au $k = 7$.

Si P (ω_0) est suffisamment petit la série (3) peut s'avérer divergente au voisinage de ω_0 : en général elle n'est donc utile que lorsque ω n'est pas trop près de la résonance.

On peut montrer que ceci est dû au fait que dans le voisinage de la résonance déjà l'approximation d'ordre zéro de $u(t)$ dépend des coefficients τ_1 et τ_2 des termes non linéaires.

Remarquons pour terminer que (2) peut s'intégrer par la méthode précédente lorsque $g(t)$ est une fonction périodique arbitraire développable en série de Fourier, à condition qu'aucun harmonique de $g(t)$ ne soit pas trop voisin de ω_0. La méthode précédente peut donc aussi être utilisée pour le calcul de la réponse transitoire de l'amplificateur.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) I. Gumowski, J. Lagasse et Y. Sevely, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1995.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Structure superficielle et structure interne du verre.* Note (*) de MM. **Maurice Navez** et **Claude Sella**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Différents travaux récents, basés sur des observations au microscope électronique tendent à montrer l'existence d'une structure fine dans le verre. Ces études ont été effectuées en particulier par Vogel [1] et Watanabe [2] sur des verres très spéciaux : fluorures doubles beryllo-alcalins et alcalino-terreux, verres borosilicatés et boroalcalins. Warshaw [3] a également observé sur des fractures de verres silicatés une structure granulaire mais la technique expérimentale utilisée par cet auteur ne permet pas d'affirmer que la structure observée est bien celle du verre et non celle de l'ombrage au platine de la réplique de carbone. Le problème restait donc posé de savoir si les verres silicatés industriels présentent une structure fine.

Le présent travail a pour but d'analyser la microstructure de ces verres et de comparer leur structure interne et leur structure superficielle. Cette étude a été faite au moyen d'un microscope électronique JEM 5 à haute résolution, en utilisant la technique des répliques directes faites, soit sur des surfaces de fractures, soit sur des surfaces polies.

1. *Étude de la structure interne.* — Cette structure ne peut être observée que sur une surface de fracture fraîche. Afin d'éviter une modification éventuelle de la structure de cette surface sous l'action de la vapeur d'eau et du gaz carbonique atmosphériques, toutes les cassures sont effectuées sous vide. A cet effet nous avons réalisé, avec le concours de S. Courneil et H. Gervais, un montage reproduit sur les figures 1 et 2. L'échantillon de verre (V) est placé sous le vide de 10^{-5} mm Hg d'une cloche à évaporation. La rupture est amorcée préalablement au moyen d'un trait de diamant (*fig.* 1). La cassure est obtenue au moyen d'une masselotte (M) commandée par un électroaimant (A). Un dispositif mécanique (D) permet sans rompre le vide d'orienter la surface de fracture, de façon à pouvoir effectuer l'ombrage sous un angle d'environ 20° au moyen d'un alliage de platine à 10 % d'iridium. Les résultats obtenus avec cet alliage sont beaucoup plus reproductibles qu'avec le platine seul pour une résolution sensiblement identique (10 à 20 Å environ). Le platine iridium est évaporé, soit à partir d'un filament de tungstène, soit simultanément avec le carbone de la réplique en disposant l'alliage dans un trou pratiqué à l'extrémité de l'une des électrodes de carbone. Un obturateur (O) commandé par un électroaimant permet de protéger l'échantillon contre toute contamination jusqu'au moment de l'évaporation du platine et du carbone qui s'effectue au moyen du dispositif (E) (*fig.* 2). La réplique ainsi réalisée se décolle facilement en plaçant l'échantillon dans l'eau distillée. La résolution des répliques est contrôlée à chaque expérience en plaçant à côté

de l'échantillon et avec la même orientation une surface témoin (T) constituée, soit par un clivage de chlorure de sodium, soit par un film amorphe (formwar) ne présentant aucune structure fine.

Cette technique expérimentale permet de montrer que dans le cas des verres silicatés industriels les surfaces de fracture présentent une structure granulaire très nette, représentée sur les figures 3, 4 et 5. Les dimensions moyennes des grains dus à l'ombrage métallique et observés simultanément sur les témoins sont toujours de l'ordre de 10 à 20 Å, alors que les dimensions moyennes des granulations observées sur les différents types de verres industriels sont de l'ordre de 100 Å pour la glace de Saint-Gobain, 70 Å pour le verre à vitres (Châlons), 300 Å pour le verre américain Lustragray et 50 Å pour le verre anglais float glass.

Dans le cas des borosilicates, les surfaces de fracture (*fig.* 6) montrent très nettement un phénomène de séparation de phases, déjà observé par Vogel (1). On distingue sur cette photographie de gros îlots de 0,1 à 0,5 μ, riches en silice, de fins précipités de borates de 200 Å et un milieu continu de B_2O_3. Une étude plus approfondie des gros îlots riches en silice révèle des systèmes de stries (*fig.* 7) caractéristiques d'une organisation précristalline.

Si le phénomène de séparation de phases est particulièrement net dans le cas des borosilicates, il n'est pas encore possible actuellement de dire dans les verres silicatés industriels si les hétérogénéités observées sont dues au même phénomène ou s'il s'agit d'une organisation structurale différente qui correspondrait par exemple aux modèles proposés par différents auteurs (4), (5).

2. *Étude de la structure superficielle.* — Après avoir mis en évidence une structure interne caractéristique, il était intéressant de voir si cette structure se retrouvait sur les surfaces des mêmes échantillons ayant subi un traitement de polissage. Dans ce but nous avons examiné au microscope électronique des répliques directes faites par la méthode décrite précédemment sur les surfaces polies des échantillons utilisés dans l'étude précédente. Ces surfaces polies mécaniquement, ou polies au feu par étirage ou

EXPLICATION DES FIGURES.

PLANCHE A.

Fig. 1. — Appareil pour casser le verre sous vide, échantillon en position d'attente avant cassure.
Fig. 2. — Une des faces de fracture du verre est prête à recevoir l'ombrage.
Fig. 3. — Surface de fracture d'un verre à vitre.
Fig. 4. — Surface de fracture d'un verre américain « Lustragray ».
Fig. 5. — Surface de fracture d'une glace de Saint-Gobain.
Fig. 6. — Surface de fracture d'un verre borosilicaté.
Fig. 7. — Détail d'une surface de fracture d'un verre borosilicaté montrant un système de stries.

PLANCHE A.

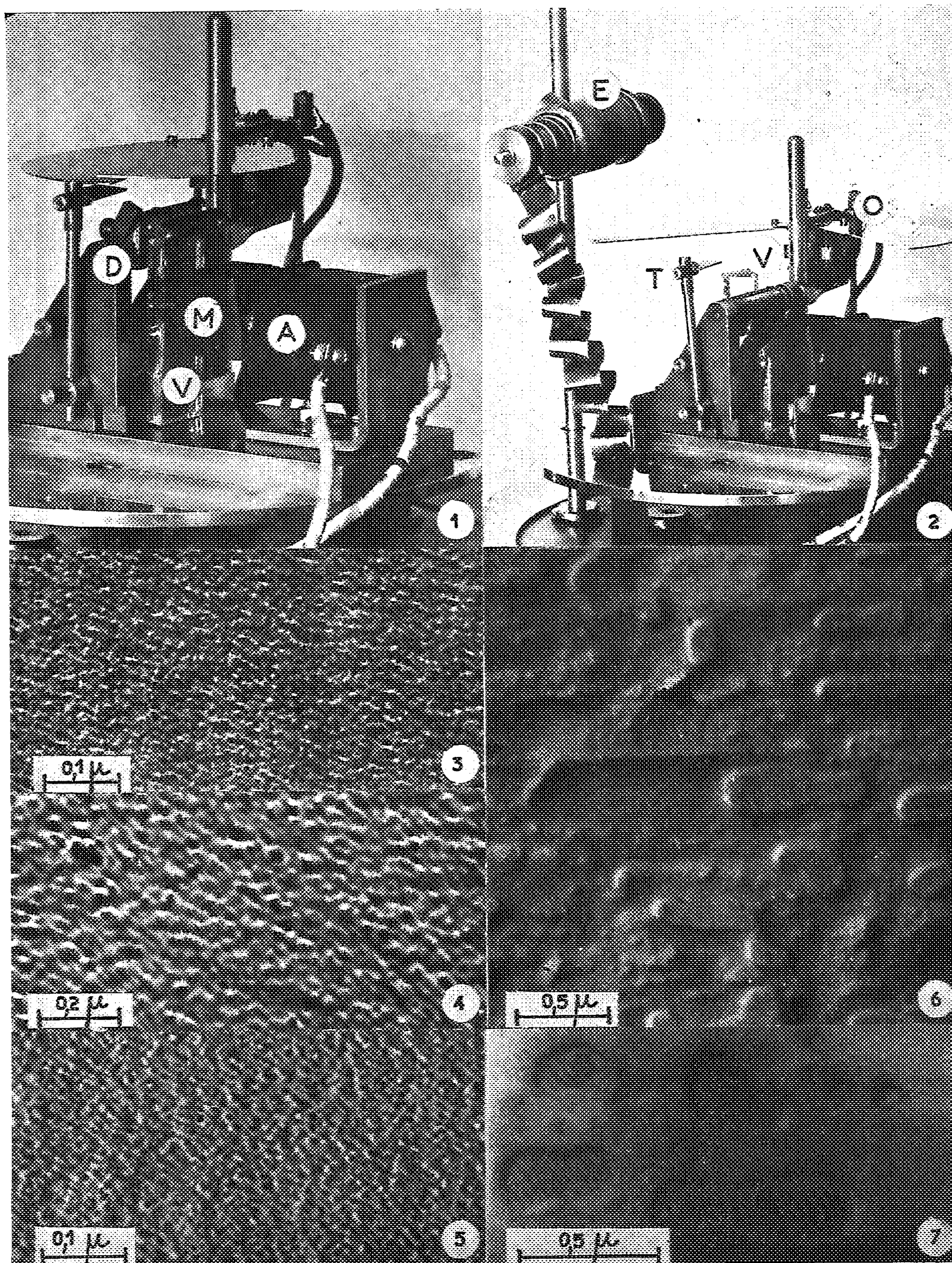


PLANCHE B.

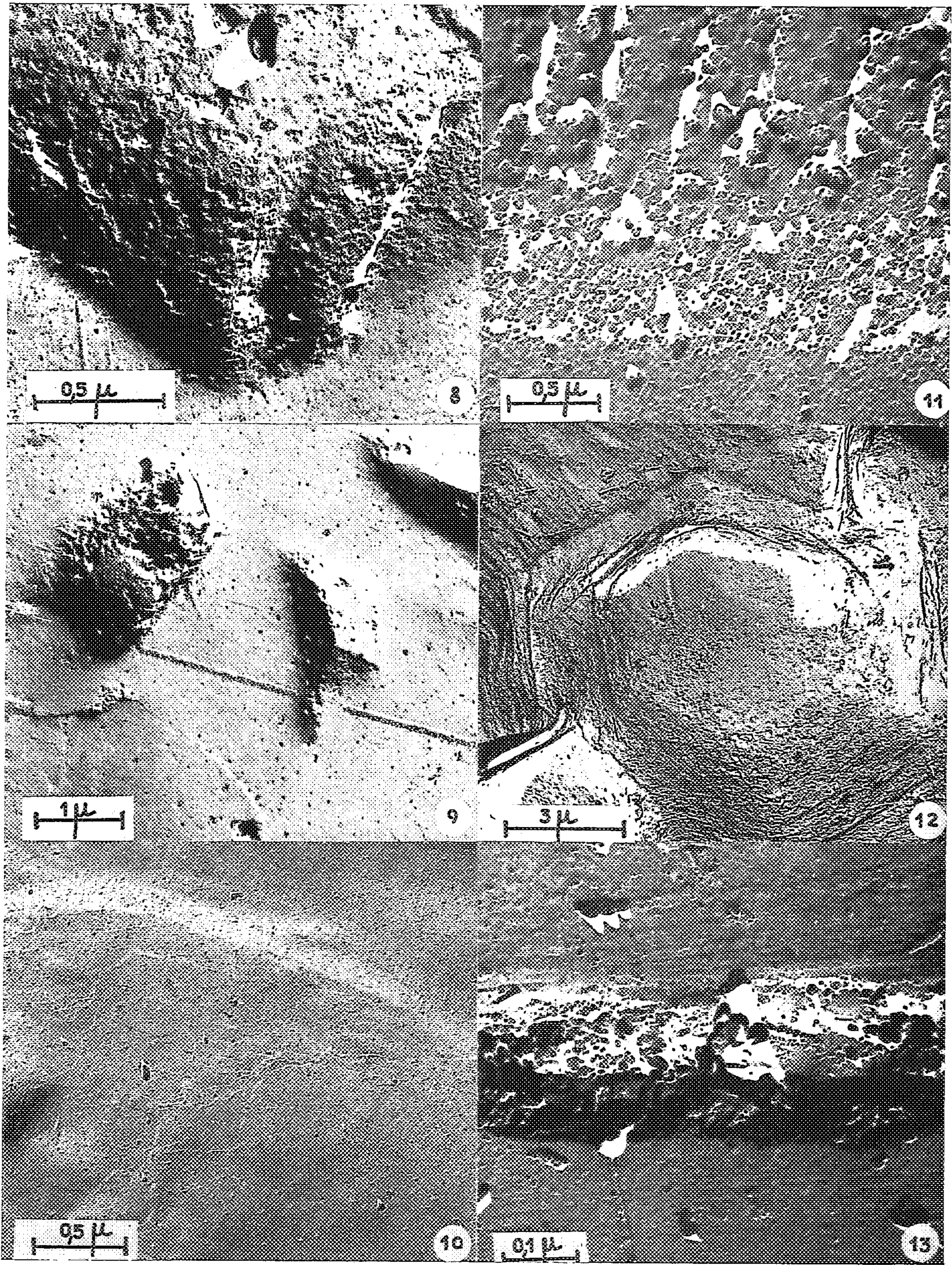


PLANCHE B.

Fig. 8, 9 et 10. — Évolution d'une surface de glace en cours de polissage.
Fig. 11. — Surface d'un verre anglais, obtenu par flottation sur un bain métallique.
Fig. 12. — Surface d'un verre dépoli.
Fig. 13. — Rayure d'une surface de verre à vitre.

encore préparées par flottation sur un bain d'étain fondu, ont été soigneusement nettoyées au teepol puis à l'eau distillée et à l'alcool. L'aspect général de ces surfaces polies est très différent de celui des surfaces de fracture. En particulier on ne retrouve plus la structure granulaire interne, les seules granulations observables ont des dimensions du même ordre de grandeur que celle des grains de l'ombrage métallique de la réplique. Il est donc difficile de dire si l'on se trouve en présence d'une phase superficielle continue et sans structure ou si cette phase possède une granulation non décelable par les techniques actuelles d'observation en microscopie électronique. Par contre, dans tous les accidents que peuvent présenter ces surfaces (rayures, anfractuosités, etc.) on retrouve une granulation identique aux granulations internes décrites précédemment. Les figures de la planche B illustrent ces constatations. Les photographies 8, 9 et 10 représentent l'évolution de la surface d'une glace au cours d'un polissage mécanique. On remarque la disparition progressive des piqûres. La dernière photographie qui présente un bon poli, révèle des accidents superficiels ayant l'aspect de micromarches d'une centaine d'angströms d'épaisseur.

Conclusion. — L'ensemble de nos observations permet d'établir l'existence d'une structure granulaire interne dans les verres silicatés industriels sans qu'il soit toutefois possible de dire s'il s'agit comme dans les borosilicates d'un phénomène de séparation de microphases. Nous verrons dans une prochaine publication comment il est possible en observant directement par transmission des films très minces ou des fibres très fines de verre, de confirmer et de préciser cette structure interne et de suivre son évolution au cours de traitements et de cycles thermiques. Nos observations montrent en outre qu'il existe une différence très nette entre la structure superficielle du verre poli et sa structure interne. Nous nous proposons d'étudier plus précisément les facteurs thermiques, mécaniques ou physicochimiques qui sont à l'origine de cette importante différence structurale.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) W. VOGEL, *Compte rendu du Symposium sur la fusion du verre*, Bruxelles, 1958.
(2) M. WATANABE, H. NOAKE et R. AIBA, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, n° 12, 1959, p. 593 et 599.
(3) I. WARSHAW, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, n° 1, 1960, p. 4 et 9.
(4) L. W. TILTON, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 59, 1957, p. 139.
(5) M. L. HUGGINS, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1141.

(Laboratoire de Recherches de la Compagnie Saint-Gobain, Paris, et Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

OPTIQUE. — *Sur l'onde de réflexion totale.* Note (*) de MM. **Paul Acloque** et **Claude Guillemet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le phénomène de la réflexion totale comporte un effet de transmission d'énergie dans le milieu de plus faible indice, et cet effet n'est pas encore complètement éclairci. Il y a une douzaine d'années, Goos et Hänchen (1) ont démontré expérimentalement que, pour un pinceau lumineux de rayons parallèles, la réflexion totale s'accompagne d'une translation du pinceau réfléchi dans le plan d'incidence et ont interprété le phénomène comme si la réflexion se produisait sur une surface située à l'intérieur du second milieu. Artmann (2) et Fragstein (3), dans les années suivantes ont tenté d'établir théoriquement, par des voies différentes, les bases du phénomène.

Cette Note décrit quelques expériences simples mettant en évidence une véritable propagation de la lumière dans le second milieu.

Première expérience. — On prend un prisme en verre, de préférence un prisme dont la section droite est un triangle rectangle isoscèle et dont les faces sont polies à la teinte plate. On fait pénétrer dans le prisme, par l'une des faces de l'angle droit, un faisceau de lumière blanche émanant d'un collimateur dont la fente est parallèle à l'arête rectangle du prisme.

Ce faisceau atteint la face hypoténuse sous un angle d'incidence qui est *l'angle limite pour l'une des radiations que contient le faisceau.* Avant que le faisceau ne traverse le prisme, il est borné du côté de l'arête rectangle par un écran fixe A dont le bord, rectiligne, est normal au plan d'incidence. A la sortie du prisme, on dispose un autre écran B dont le bord est également normal au plan d'incidence et qui peut se mouvoir par translation dans son plan (*fig.* 1). On recueille le faisceau, à sa sortie du prisme, dans une lunette réglée pour l'infini et l'on observe alors à travers l'instrument l'image de la fente du collimateur. Cette image est affectée par un phénomène de diffraction analogue à celui fourni par une ouverture rectangulaire au voisinage d'un foyer. Lorsque l'écran B occulte de plus en plus le faisceau réfléchi, les franges de diffraction s'élargissent et leur intensité décroît jusqu'à ce que l'épaisseur géométrique du faisceau soit nulle : alors toute la lumière disparaît à l'exception *d'une raie colorée située à l'emplacement de l'image géométrique de la fente.* Lorsqu'on continue à faire avancer l'écran B (*fig.* 2), cette raie colorée subsiste et demeure immobile tandis que son intensité décroît progressivement. La lumière correspondante émerge donc de la face hypoténuse au-delà de la région atteinte par le faisceau incident (*fig.* 3) et sa direction est celle du faisceau réfléchi; elle est constituée de radiations pour lesquelles l'angle d'incidence est égal, ou supérieur, à l'angle limite. Toutefois seules les radiations correspondant à un angle limite très voisin de l'angle d'incidence ont une énergie appréciable.

Avec de la lumière monochromatique on peut observer la structure de la raie : l'intensité lumineuse décroît d'un bord à l'autre; le bord brillant correspond aux rayons qui émergent sous l'angle limite; le reste de la raie est formé de rayons émergeant sous un angle supérieur à l'angle limite. Sa largeur est au plus égale à celle de l'image géométrique de la fente.

Lorsqu'on utilise une lampe à vapeur de mercure de 90 W comme source de lumière, un collimateur dont l'objectif a une distance focale de 360 mm et la fente une largeur de 0,1 mm, un prisme en crown dont les faces de l'angle droit sont des carrés de 35 mm de côté, et lorsque l'incidence est limite pour la raie verte (5 461 Å), on peut encore voir la raie dans la lunette lorsqu'on a déplacé de 1 cm l'écran B à partir de la position où le faisceau réfléchi a une épaisseur géométrique nulle.

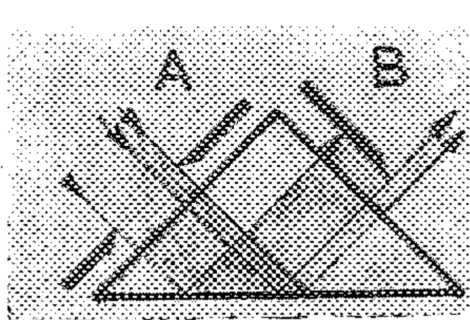


Fig. 1.

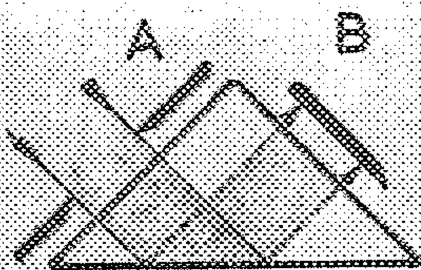


Fig. 2.

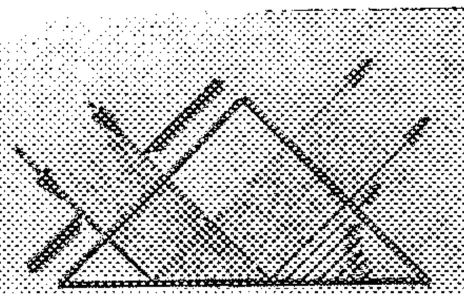


Fig. 3.

Enfin on constate que la lumière correspondant à la raie est *partiellement polarisée dans un plan normal au plan d'incidence.* Si l'on polarise rectilignement la lumière incidente, φ étant l'angle que fait la vibration avec le plan d'incidence, la raie demeure polarisée rectilignement, mais la vibration fait avec le plan d'incidence un angle φ'', qui est celui qui correspondrait à deux réfractions successives sous l'angle limite, c'est-à-dire qu'il vérifie à un degré près la formule théorique (n, indice du verre).

$$\operatorname{tg} \varphi'' = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{n^2},$$

Ainsi, cette expérience laisse supposer que l'onde évanescente, qui dans le second milieu accompagne l'onde de réflexion totale en glissant le long de la surface, se propage au-delà de la zone où l'onde incidente frappe la surface et donne naissance dans le premier milieu à une onde « réfractée ». Cette onde « réfractée » émerge dans une région où l'onde évanescente n'est plus au contact de l'onde incidente, et s'amortit en fonction de la distance à l'onde réfléchie. Comme l'énergie transportée par l'onde évanescente est d'autant plus faible que l'incidence est plus éloignée de l'incidence limite, on s'attend à ne pouvoir observer l'onde « réfractée qu'au voisinage de l'incidence limite.

Deuxième expérience. — On peut modifier l'expérience précédente en remplaçant l'écran mobile B par un écran fixe perpendiculaire à la surface de séparation des deux milieux. Pour cela, on utilise deux prismes collés (*fig.* 4), non nécessairement constitués du même verre, les surfaces

au contact l'une de l'autre étant préalablement rendues opaques. On prend soin, après collage, de dresser parfaitement la face hypoténuse. Avec ce dispositif, on observe uniquement l'onde « réfractée », qui n'est visible que lorsque l'incidence est très voisine de l'angle limite correspondant au verre du premier prisme, l'onde « réfractée » émergeant sous l'angle limite correspondant au verre du second prisme.

Troisième expérience. — Par le moyen du dispositif représenté sur la figure 5, nous avons constaté que l'onde « réfractée » peut émerger à une grande distance de l'onde incidente : deux prismes en verre reposent sur la surface plane d'un volume en verre d'indice plus faible, par l'intermédiaire d'une couche de liquide d'indice plus élevé que ce dernier. Pénétrant par l'un des prismes, une onde plane vient frapper la surface de séparation sous l'incidence limite. L'onde évanescente, ne rencontrant pas

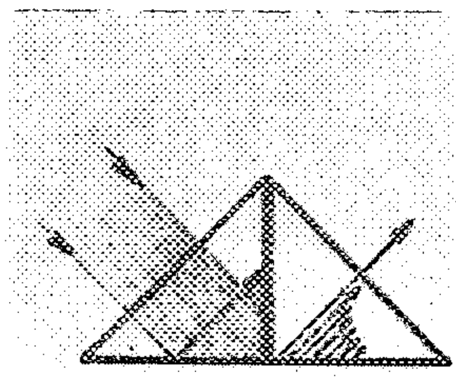


Fig. 4.

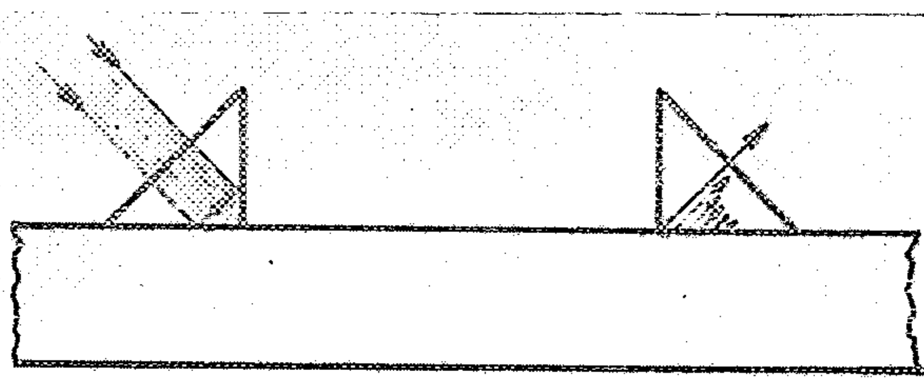


Fig. 5.

la condition d'émergence dans un milieu d'indice plus faible, se propage le long de la surface libre sans perdre d'énergie (en dehors de l'absorption due au parcours dans le verre). Mais lorsqu'elle parvient à la hauteur du second prisme, elle donne naissance à l'onde « réfractée ». On peut encore réaliser l'expérience avec succès en éloignant de plusieurs centimètres les deux prismes.

Applications. — La possibilité ainsi offerte d'entretenir la propagation d'une onde dans les couches superficielles d'un milieu transparent et de recueillir cette onde présente des applications. D'une part, elle permet de concevoir une méthode de mesure d'indice de réfraction qui s'apparente à la méthode de Pulfrich en ce que l'onde « réfractée » émerge sous l'incidence limite. Mais cette méthode est plus précise du fait de la structure de la raie à pointer : l'angle limite se caractérise par une discontinuité d'éclairement dans le champ de la lunette. Un autre type d'applications est constitué par l'exploration des couches superficielles, soit pour mettre en évidence des hétérogénéités, soit pour déterminer une anisotropie. Dans ce dernier cas on opère en lumière polarisée.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) F. Goos et H. Hänchen, *Ann. Physik.*, (6), 1, 1947, p. 333.

(2) K. Artmann, *Ann. Physik.*, (6), 2, 1948, p. 87.

(3) C. v. Fragstein, *Ann. Physik.*, (6), 4, 1949, p. 271.

(*Laboratoire de Recherche fondamentale de la Compagnie de Saint-Gobain, Paris.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Comportement du soufre sous l'action d'une onde de choc.* Note (*) de M. **Jean Berger**, Mlle **Suzanne Joigneau** et M. **Gaston Bottet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Il est montré que la transition à l'état métallique déjà observée pour le soufre soumis à une onde de choc est liée à une discontinuité de l'adiabatique dynamique de ce corps; il semble que cette discontinuité soit due à la fusion, qui serait ainsi réalisée dans les conditions du choc.

Transition métallique. — Des études antérieures ([1]) ont montré que sous l'action d'une onde de choc suffisamment intense le soufre devenait bon conducteur de l'électricité; ce résultat a été confirmé par d'autres expérimentateurs ([2]), mais il était nécessaire de préciser l'intensité minimale du choc qui provoque la transition.

Le dispositif initial a été modifié : les paires d'électrodes destinées à la mesure de la résistance du soufre ont été placées perpendiculairement à l'axe de la cartouche (*fig.* 1). On peut ainsi suivre la progression de

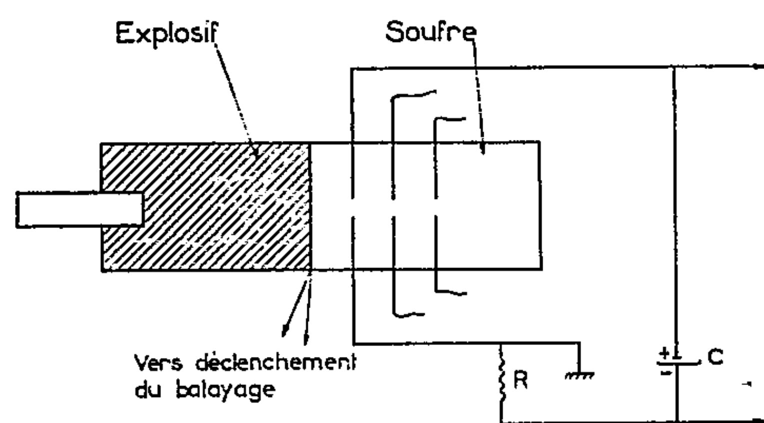


Fig. 1.

l'onde de choc dans le soufre et relier la résistance r mesurée à la vitesse U de l'onde. La variation de la résistance électrique ne peut être déterminée avec une très grande précision, surtout en raison de l'absence de renseignements sur la forme des lignes de courant et sur leur déformation au moment de la transition métallique; toutefois la résistance r varie très rapidement, de 10^6 à $10\ \Omega$ environ, lorsque la vitesse U du choc varie de 3 480 à 4 000 m/s, de sorte qu'on peut dire que la transition métallique se produit dans l'intervalle d'intensité de choc ainsi défini.

Adiabatique dynamique. — Afin de relier la vitesse d'onde aux grandeurs d'état p, v, T, caractéristiques du choc, il fallait déterminer la courbe d'Hugoniot du soufre. Celle-ci a été obtenue par la méthode des chambres à argon ([3]), ([4]) qui permet de mesurer simultanément la vitesse d'onde U et la vitesse matérielle u d'où l'on déduit immédiatement le volume spécifique v par l'équation de conservation de la masse et la pression par l'équation de conservation de la quantité de mouvement. On constate, dans le cas du soufre, une discontinuité dans la vitesse du choc. En l'absence de modification de structure, il existe généralement une corrélation linéaire

entre U et u [5] : celle-ci est approximativement vérifiée par l'expérience pour $U > 4\,000$ m/s ainsi que pour $U < 3\,480$ m/s. Entre ces deux valeurs la vitesse de choc varie très rapidement.

Si l'on reporte sur la même figure les valeurs de $\log r$ en fonction de U obtenues précédemment, on constate que les variations brutales de ces deux grandeurs sont concomitantes (*fig.* 2). Les pressions de choc correspondant aux derniers points de mesure de part et d'autre de la discontinuité sont respectivement de 67 et 106 kbar.

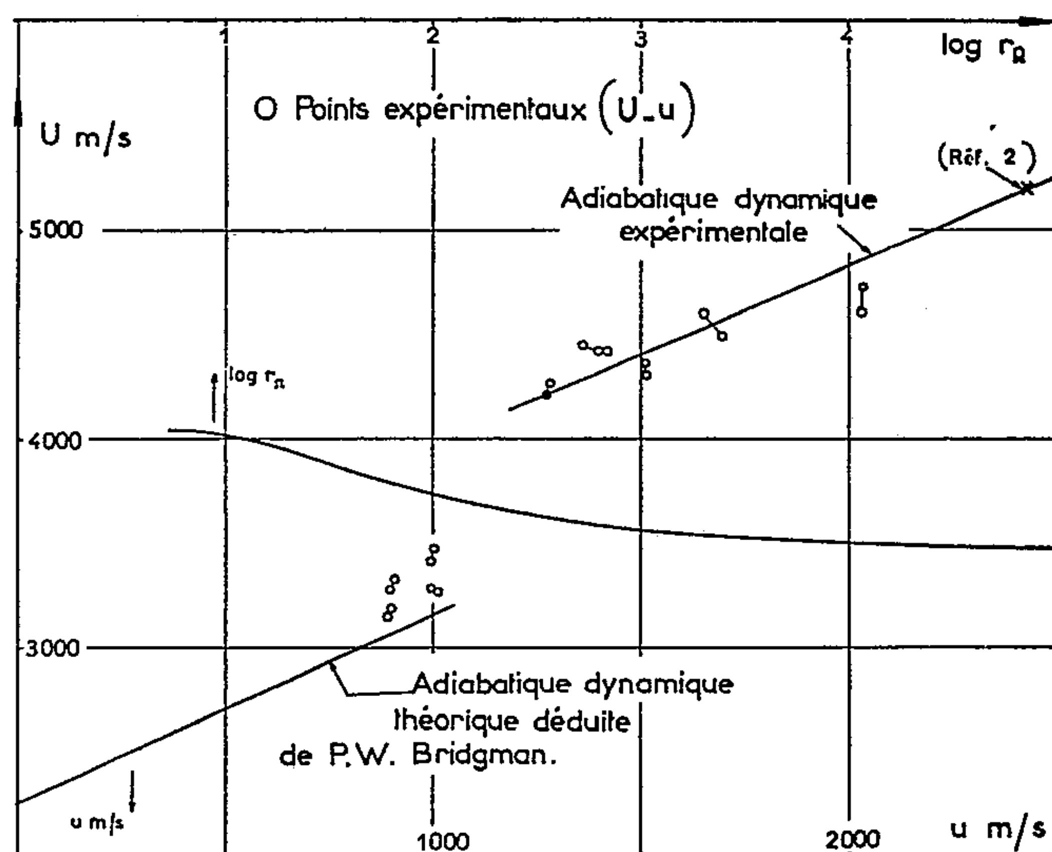


Fig. 2.

Interprétation. — Il semble probable que la discontinuité observée soit due à la fusion du soufre dans les conditions du choc.

Tout d'abord, une discontinuité ΔU de la vitesse de choc sera liée à une variation Δv du volume spécifique par la relation

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta U}{U}\,\frac{u}{U-u},$$

déduite de l'équation de conservation de la masse à travers le choc. A la pression atmosphérique, la variation de volume à la fusion du soufre est $\Delta v_0/v_0 = 0{,}055$ et, d'après les résultats de Bridgman, il semble que $\Delta v/v$ varie peu avec la pression. Appliquée à la borne inférieure de la discontinuité, c'est-à-dire pour $U \sim 3\,400$ m/s, $u \sim 1000$ m/s, la formule précédente donne $\Delta U = 450$ m/s, ce qui est d'un ordre de grandeur conforme à l'expérience.

En second lieu, moyennant certaines hypothèses concernant en particulier la chaleur spécifique, il est possible de calculer la température T atteinte dans un choc de pression p. On peut, par ailleurs, en utilisant la loi de Lindemann et en supposant que le coefficient de Poisson est constant jusque dans les conditions de la fusion [6], calculer la variation de la

température de fusion en fonction de la pression. On trouve, dans le cas du soufre (*fig.* 3), que les conditions de fusion dans le choc sont réalisées à partir de $p \sim 90$ kbar, ce qui est également en accord avec les résultats précédents.

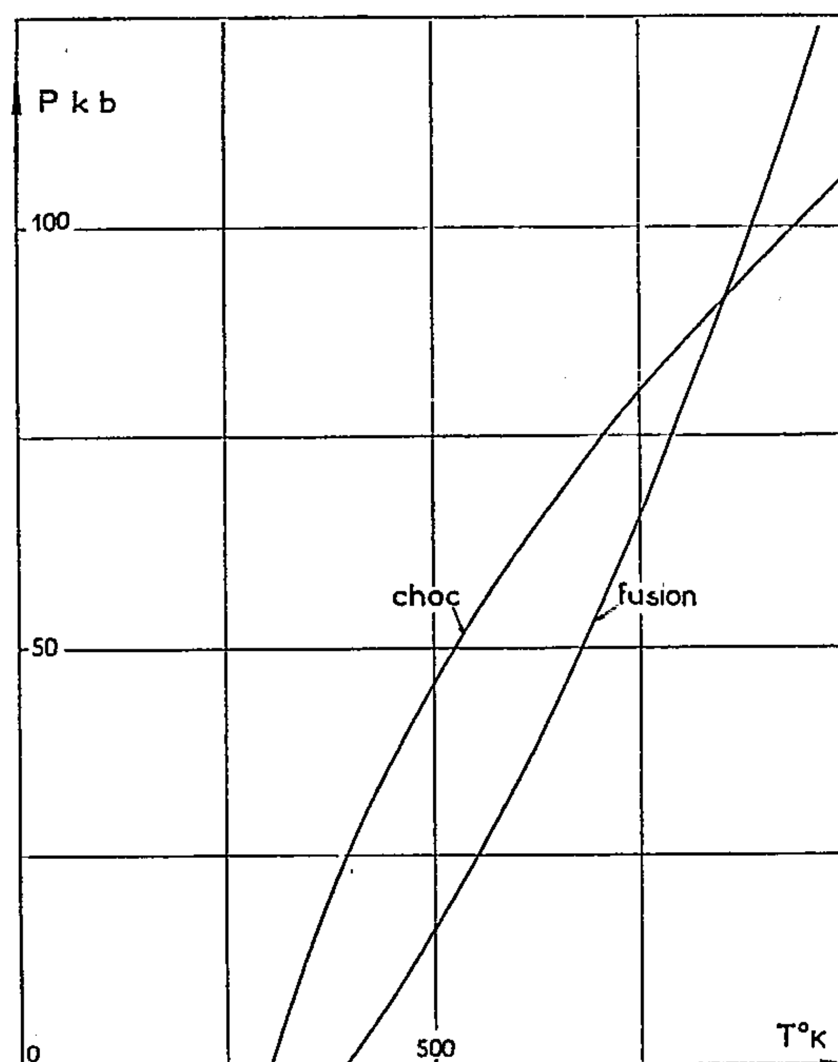


Fig. 3.

La transition métallique pourrait probablement s'interpréter en calculant les niveaux d'énergie correspondant à la bande de conduction en fonction de la maille du réseau cristallin qui peut être reliée à la pression (7). Il resterait alors à montrer que le phénomène se produit dans les conditions du choc en même temps que la fusion; il est possible que la rupture par la fusion des chaînes à 8 mol du soufre cristallisé facilite la libération des électrons de valence.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) S. Joigneau et J. Thouvenin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3422.
(2) H. G. David et S. D. Hamann, *J. Chem. Phys.*, 28, n° 5, 1958, p. 1006.
(3) J. Viard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 820.
(4) J. M. Walsh, M. H. Rice, R. G. Mc Queen et F. L. Yarger, *Phys. Rev.*, 108, n° 2, 1957, p. 196-216.
(5) J. Berger et S. Joigneau, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2506.
(6) J. J. Gilvarry, *Phys. Rev.*, 102, n° 2, 1956, p. 317-331.
(7) R. E. Behringer, *Phys. Rev.*, 113, n° 3, 1959, p. 787-792.

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Influence des ultrasons sur l'émission et l'absorption de rayonnement γ sans recul.* Note (*) de M. **Anatole Abragam**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre que l'introduction d'ultrasons dans un cristal contenant des noyaux radioactifs γ permet de balayer en fréquence leur spectre Mössbauer.

Comme W. Lamb l'a montré théoriquement ([1]) et R. L. Mössbauer expérimentalement ([2]), un noyau radioactif placé dans un réseau cristallin a une probabilité finie f de se désexciter en émettant un rayonnement γ monochromatique d'énergie égale à la distance E_0 des deux niveaux nucléaires entre lesquels se fait la transition. La conservation de l'énergie exige alors que l'état du réseau cristallin ne change pas au cours de l'émission γ, c'est-à-dire qu'aucun phonon ne soit absorbé ou émis.

La partie restante $(1 - f)$ du rayonnement γ émis a, au contraire, un spectre large, l'élargissement étant dû à l'émission ou à l'absorption par le réseau d'un ou plusieurs phonons accompagnant l'émission γ.

Lorsque la température du cristal augmente, le nombre moyen $\bar{n}_s$ de phonons présents dans un mode de vibration donné de fréquence ω_s et polarisation $\vec{e}_s$ augmente également, et les probabilités d'émission et d'absorption de phonons variant respectivement comme $\bar{n}_s + 1$ et $\bar{n}_s$, le coefficient f d'émission monochromatique diminue.

Si l'on excite le cristal par des ultrasons à une fréquence bien définie ω_0 on y crée une grande densité de phonons à cette fréquence et donc une probabilité non négligeable d'émission ou d'absorption d'un ou plusieurs phonons ω_0. On doit donc s'attendre à la présence dans le spectre γ émis de raies étroites déplacées par rapport à la fréquence $E_0/\hbar$ de $\pm p\omega_0$ où p est un nombre entier. Cet effet se calcule comme suit :

La forme W (E) du spectre d'émission est donnée par

$$(1) \qquad W(E) = \frac{2}{\Gamma} \operatorname{Re} \int_0^\infty e^{i\mu\left[E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}\right] + g(\mu)} d\mu \quad (^1),$$

où Γ est la largeur intrinsèque de la raie nucléaire et $g(\mu)$ une fonction qui dépend du réseau cristallin et qui est donnée par

$$(2) \qquad g(\mu) = \frac{1}{\hbar} \sum_s \frac{p_s^2}{2NM\omega_s} [\bar{n}_s e^{i\mu\omega_s} + (\bar{n}_s + 1) e^{-i\mu\omega_s} - 2\bar{n}_s - 1] \quad (^1).$$

Dans (2), M est la masse du noyau émetteur, N le nombre d'atomes dans le cristal et p_s la projection de l'impulsion $p = E_0/c = \hbar/\lambda\!\!\!^{-}$ du photon émis sur le vecteur de polarisation $\vec{e}_s$ d'un mode de vibration $(\vec{e}_s, \omega_s)$.

Le cristal excité par un générateur d'ultrasons à la fréquence ω_0 emmagasine à cette fréquence une énergie de vibration $\mathcal{U}(\omega_0)$. Appelant $\tilde{g}(\mu)$

la fonction (2) en présence d'ultrasons et $g(\mu)$ en leur absence, on obtient aisément à partir de (2) :

$$\tilde{g}(\mu) = g(\mu) + \frac{p^2 \cos^2\varphi}{2\mathrm{NM}} \frac{\mathcal{U}(\omega_0)}{\hbar^2\omega_0^2} 2[\cos(\mu\omega_0) - 1]. \tag{3}$$

Dans (3), φ est l'angle du vecteur de vibration ultrasonore avec le vecteur impulsion $\vec{p}$ du photon γ. Si la vibration ultrasonore n'est pas polarisée rectilignement, $\cos^2\varphi$ est à remplacer par une valeur moyenne. Pour obtenir (3) on a négligé dans (2) l'unité vis-à-vis de $n(\omega_0)$, une approximation très justifiée pour des énergies de vibration réalisables en pratique.

Posons

$$\frac{p^2 \overline{\cos^2\varphi}}{\mathrm{NM}} \frac{\mathcal{U}(\omega_0)}{\hbar^2\omega_0^2} = \mathrm{X}.$$

Une formule classique donne

$$e^{\mathrm{X}\cos\alpha} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathrm{I}_n(\mathrm{X})\, e^{in\alpha}, \tag{4}$$

où $\mathrm{I}_n(\mathrm{X}) = i^{-n}\,\mathrm{J}_n(i\mathrm{X})$ est une fonction de Bessel de variable imaginaire.

Portant (3) dans (1) et utilisant (4), il vient

$$\tilde{\mathrm{W}}(\mathrm{E}) = e^{-\mathrm{X}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathrm{I}_n(\mathrm{X})\,\mathrm{W}(\mathrm{E} - n\omega_0). \tag{5}$$

Cette formule s'interprète facilement. Le spectre $\tilde{\mathrm{W}}(\mathrm{E})$ en présence d'ultrasons s'obtient en superposant avec des poids $e^{-\mathrm{X}}\,\mathrm{I}_n(\mathrm{X})$ les spectres $\mathrm{W}(\mathrm{E} - n\omega_0)$ déplacés par rapport au spectre original de $n\omega_0$ où n est un entier positif ou négatif. En particulier, à la raie unique d'intensité relative f, les ultrasons font correspondre une suite de raies équidistantes. Leur intensité totale $f\,e^{-\mathrm{X}}\sum_n \mathrm{I}_n(\mathrm{X})$ est naturellement égale à celle de la raie unique initiale.

L'ordre de grandeur de X se détermine facilement. Si $\overline{b}^2$ est la valeur quadratique moyenne de l'amplitude du déplacement ultrasonore d'un noyau on a

$$\mathcal{U}(\omega_0) = \mathrm{N}\frac{\mathrm{M}\omega_0^2\,\overline{b}^2}{2} \quad \text{et} \quad \mathrm{X} = \frac{\overline{\cos^2\varphi}}{2}\left(\frac{\overline{b}^2}{\bar{\lambda}^2}\right).$$

On voit donc que le paramètre X sera appréciable et l'effet des ultrasons observable si l'amplitude de vibration ultrasonore n'est pas petite par rapport à la longueur d'onde réduite $\bar{\lambda} = \lambda/2\pi$ du γ émis, un résultat physiquement plausible. A titre d'exemple, pour la transition de 14 keV de ^{57}Fe, $\bar{\lambda} = 0{,}14$ Å et pour la transition de 93 keV de ^{67}Zn, $\bar{\lambda} = 0{,}022$ Å.

Dans la gamme des mégacycles ou même des dizaines de mégacycles pour la fréquence ultrasonore ω_0, des amplitudes ultrasonores de cet ordre s'obtiennent avec des puissances très réduites.

Pour $X \ll 1$,

$$e^{-X} I_0(X) \cong 1 - X \quad \text{et} \quad e^{-X} I_n(X) \cong \left(\frac{X}{2}\right)^n \frac{1}{n!}.$$

Seules la raie centrale et les deux bandes latérales $\pm \omega_0$ d'intensité $X/2$ chacune sont observables. Pour $X = 1$, par exemple, les intensités de la bande centrale et de chacune des deux premières bandes latérales sont respectivement 0,466 et 0,208, le reste du spectre étant réparti dans les bandes d'ordre supérieur.

En faisant varier la fréquence ω_0 des ultrasons on a un moyen de balayer en fréquence le spectre de rayonnement Mössbauer, ce qui peut permettre une mesure absolue très précise des structures hyperfines.

Nous avons, dans ce qui précède, supposé que les vibrations étaient appliquées à la source, mais toutes les considérations précédentes s'appliquent naturellement à l'écran absorbant.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) W. E. Lamb, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 190.
(2) R. L. Mössbauer, *Z. Physik*, 151, 1958, p. 124.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Mesures des écarts à la loi d'Ohm et de l'effet de scintillation présentés par des couches très minces de germanium polycristallin.* Note (*) de M. **Clément Uny**, transmise par M. Louis Néel.

L'auteur donne ici des résultats de mesures d'écarts à la loi d'Ohm et d'effet de scintillation présentés par des couches très minces de germanium polycristallin obtenues par vaporisation sous vide sur support de silice amorphe.

1. Introduction. — Dans une Note précédente, j'ai étudié les écarts à la loi d'Ohm présentés par des couches très minces de germanium amorphe [1]. Je donne ici les résultats correspondants à des mesures analogues et à des mesures d'effet de scintillation effectuées sur des couches polycristallines très minces de germanium, obtenues par vaporisation sous vide sur support de silice chauffé à 500° C environ. La technique de projection de la couche mince et de ses électrodes est identique à celle décrite dans [2], à cela près que les électrodes d'or sont maintenant déposées après refroidissement complet de la couche mince, pour limiter la diffusion de l'or dans le germanium. Le caractère polycristallin de la couche est contrôlé au diffractographe électronique [3]. Nos mesures sont relatives à des couches présentant une résistivité superficielle comprise entre quelques milliers d'ohms et quelques centaines de mégohms, donc très inférieure à la résistivité superficielle d'isolement du support (10^{14} Ω).

2. Résultats expérimentaux. — *a. Mesures des écarts à la loi d'Ohm.* — On mesure la résistance de la lame en fonction du courant qu'on fait

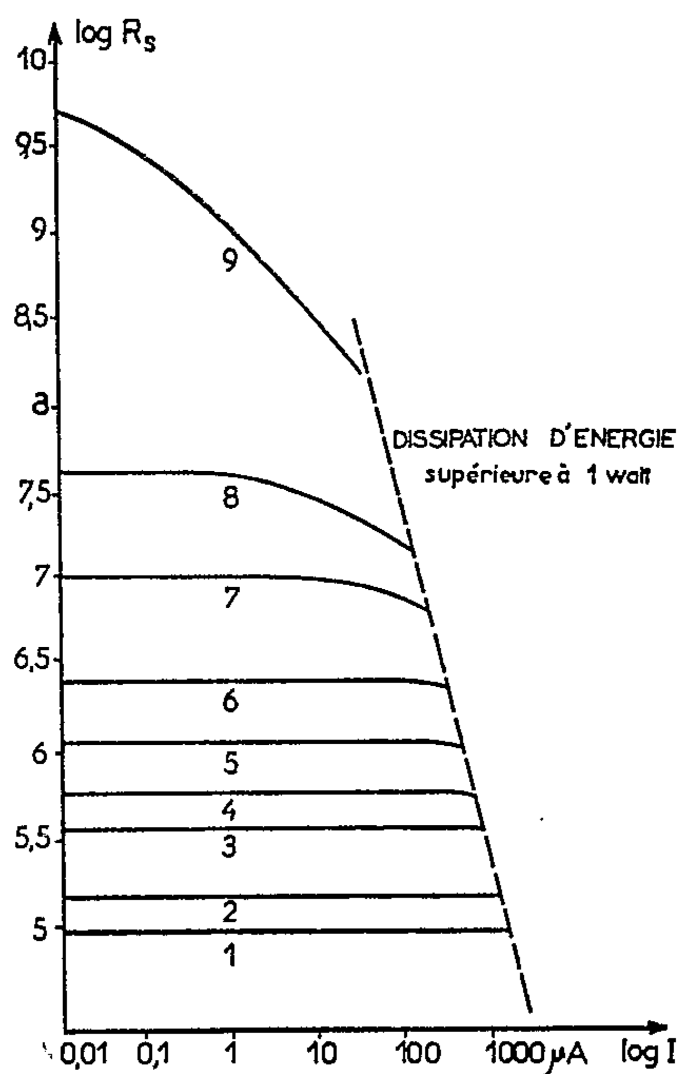


Fig. 1.

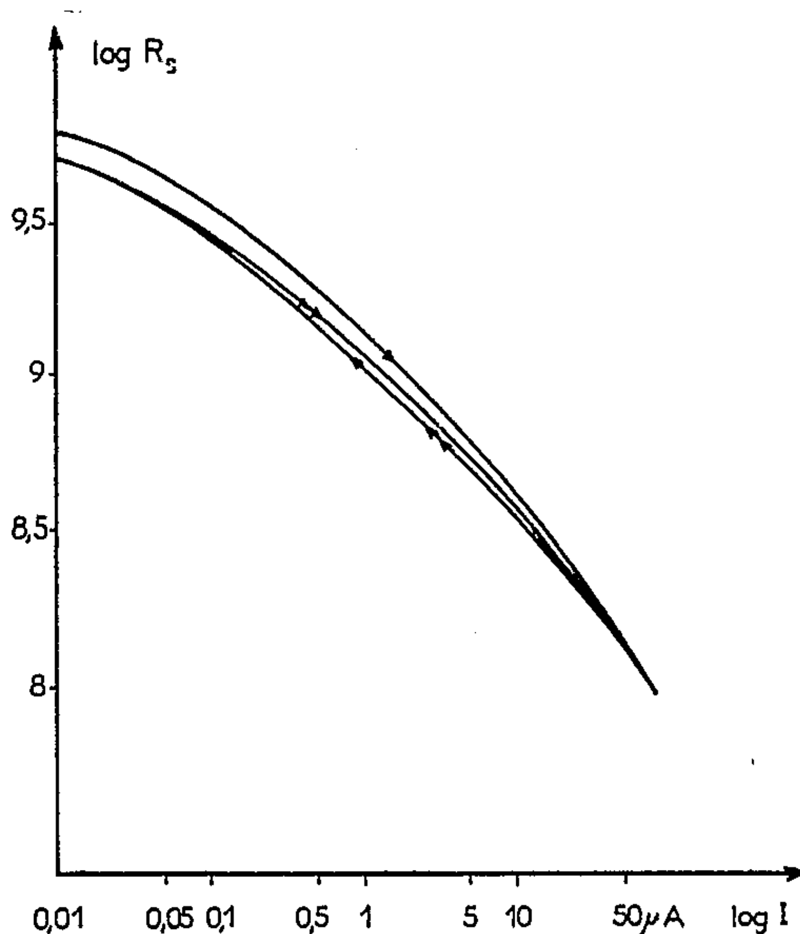


Fig. 2.

croître, puis décroître, et l'on recommence en inversant le sens du courant. Pour des résistivités superficielles supérieures à $10^6\ \Omega$, le retour du premier cycle ne coïncide pas avec l'aller, mais avec les aller et retours des cycles suivants qui sont réversibles; pour celles inférieures à $10^6\ \Omega$ il y a coïncidence dès le premier cycle. Ceci est valable tant que la puissance dissipée dans la couche est insuffisante pour faire varier la température, donc la valeur de la résistance par effet thermique; l'existence d'un effet thermique non négligeable est mise en évidence par une certaine difficulté pour obtenir une mesure stable, la résistance variant dans le temps tant qu'il n'y a pas équilibre thermique. La figure 1 donne les caractéristiques

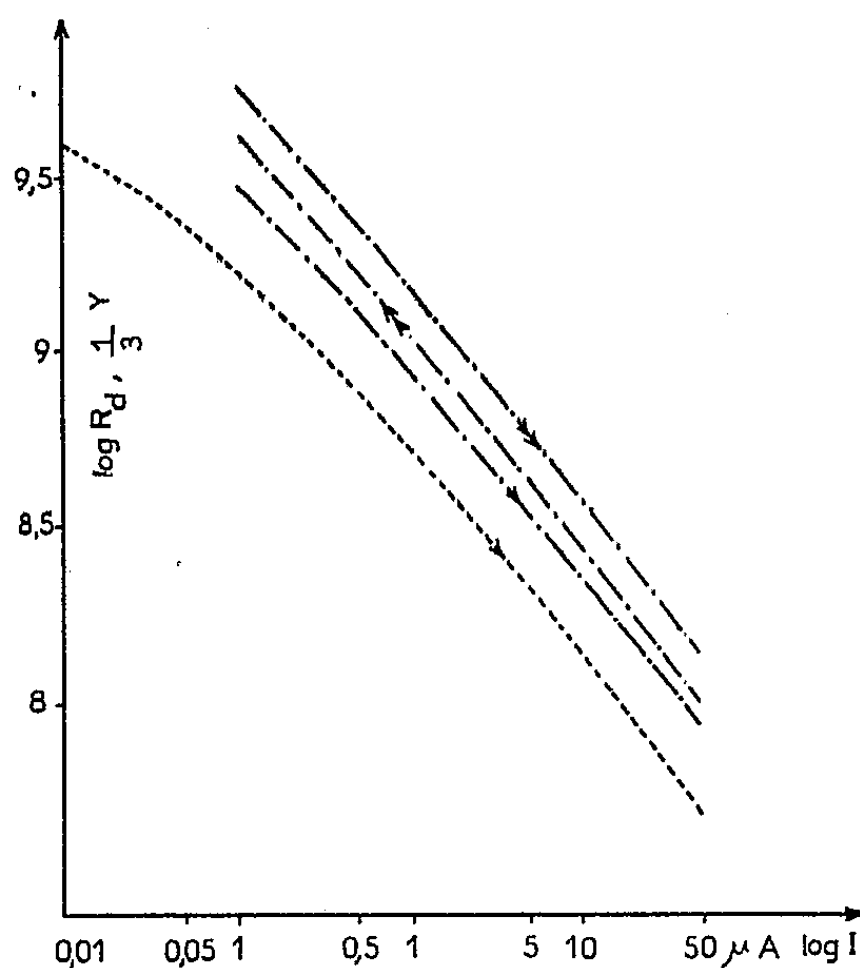


Fig. 3.

réversibles $\log R_s = f(\log I)$ présentées par les différentes couches minces étudiées (n°s 1 à 9); nous avons indiqué aussi la droite au-delà de laquelle la puissance dissipée par centimètre carré est supérieure à 1 W et où les mesures d'écarts à la loi d'Ohm sont faussées par effet thermique. Les courbes n°s 1 à 4 montrent que, pour des résistivités faibles, les écarts à la loi d'Ohm sont nuls, alors que, pour les courbes suivantes (n°s 5 à 9), ces écarts sont d'autant plus importants que la résistivité augmente. La figure 2 montre, pour la couche n° 9, le détail de deux cycles de mesures.

b. Mesures de bruit. — J'ai réalisé des mesures de variations de l'effet de scintillation de ces couches en fonction du courant I qui les traverse. Dans le but de vérifier si la densité spectrale $\overline{e_v^2}$ des fluctuations constituant cet effet est proportionnelle à $I^2 R_d^3$ (R_d est la résistance dynamique dV/dI), nous avons comparé la variation de $\log R_d$ et celle de la quantité $(1/3)\ Y = \log \overline{e_v^2} - 2 \log I$ en fonction de I [4].

Sur la figure 3 nous avons construit ces courbes pour la lame n° 9. L'accord avec la loi en $I^2 R_d^3$ paraît bon.

Alors que nos résultats relatifs aux métaux pouvaient s'expliquer par une théorie proposée par N. Nifontoff (5) supposant que les contacts entre grains métalliques se font par l'intermédiaire d'un tapis d'oxyde semi-conducteur, nous pourrions justifier ces derniers résultats relatifs au germanium en supposant une inhomogénéité dans la répartition des impuretés entre les grains semi-conducteurs et le tapis semi-conducteur, et, par conséquent, dire que la résistance totale est la résultante d'une multitude de jonctions distribuées en série et en parallèle dans tout le sillon. A résistance superficielle égale, les écarts à la loi d'Ohm sont beaucoup plus marqués pour une lame de germanium polycristallin que ceux présentés par une lame de germanium amorphe (1), ceci s'explique aisément par le fait que, dans le cas de la lame amorphe, le nombre de contacts est beaucoup plus grand, de telle sorte que la tension appliquée sur chaque contact est beaucoup plus faible.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) C. Uny, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 645.

(2) C. Uny et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 906.

(3) M. J. M. Dunoyer, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 602.

(4) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1117.

(5) N. Nifontoff, *Thèse*, Faculté des Sciences, Alger, 1955.

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Influence des traitements mécaniques des cristaux de sulfure de cadmium pur sur leur spectre d'absorption lumineuse à basse température.* Note (*) de M. **Evgueni Gross**, Mme **Marguerite Bancie-Grillot** et MM. **Edmond Grillot** et **Boris Razbirine**, présentée par M. Jean Wyart.

Les traitements mécaniques utilisés pour amincir les cristaux de CdS en vue d'étudier la structure de leur limite d'absorption lumineuse fondamentale à basse température (1), (2) font, en réalité, disparaître cette structure par superposition d'un fond continu estompé. Cet effet est attribuable, soit à une modification de la couche superficielle, soit à la production d'une grande densité de défauts de réseau.

La limite de l'absorption lumineuse fondamentale de cristaux de sulfure de cadmium pur refroidis à 4,2° K comporte une structure complexe (1). On y distingue un premier groupe de raies larges et intenses et, du côté des grandes longueurs d'onde, un second groupe de raies fines et faibles. Deux d'entre nous ont exposé les raisons d'envisager que seules les raies du premier groupe aient une origine excitonique (2).

Par ailleurs, deux des auteurs (3) ont observé que le mode de croissance de monocristaux de sulfure de cadmium très pur influence fortement certaines de leurs propriétés optiques. Les premières expériences d'absorption, citées ci-dessus, avaient été effectuées par des cristaux préparés par synthèse en phase gazeuse (4). Disposant également entre autres de monocristaux préparés par sublimation avec faible gradient de température (5), d'épaisseur pouvant atteindre 5 mm, il nous a semblé intéressant de comparer aux précédents leur spectre d'absorption à basse température.

Cependant, la structure de la limite d'absorption n'est distinctement observable qu'avec des cristaux de faible épaisseur. Avant d'étudier les gros cristaux (5) nous nous trouvions donc dans l'obligation de les amincir. Par sciage ou clivage suivi de limage et polissage, nous sommes parvenus à les réduire à l'état de pellicules d'épaisseur atteignant jusqu'à 20 μ.

L'étude des spectres d'absorption de ces cristaux refroidis à 4,2° K a donné des résultats inattendus. La limite de leur absorption fondamentale (*fig.* 1, courbe *a*) ne présente aucune trace de structure, contrairement à celle des cristaux de même épaisseur préparés par la méthode de Frerichs (5). Fortement estompée, cette limite apparaît en outre déplacée d'environ 20 Å vers le rouge par rapport à la limite de ceux-ci.

Les différences constatées pouvaient s'expliquer, soit par une spécificité de structure ou de défauts de chaque sorte de cristaux initiaux, soit par l'altération des cristaux par les traitements mécaniques. Pour préciser ce point, nous avons également fait subir le limage et le polissage à des cristaux préparés par synthèse en phase vapeur (6). L'un de ceux-ci avait 120 μ d'épaisseur; la structure de raies de sa limite d'absorption

était bien visible (*fig.* 2, courbe *a*). L'ayant aminci jusqu'à 80 μ nous avons constaté la disparition de cette structure (*fig.* 2, courbe *b*). Il est donc bien légitime d'imputer aux traitements mécaniques le remplacement

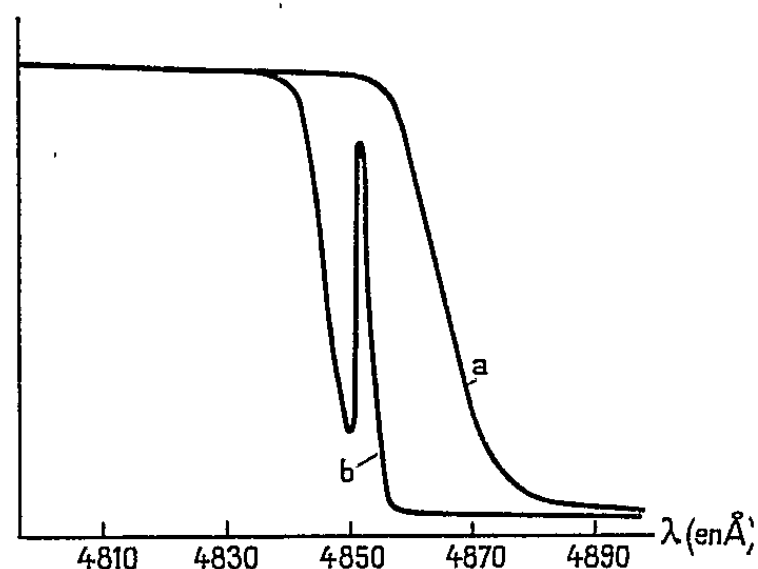


Fig. 1. — Spectres d'absorption de cristaux de CdS obtenus par la méthode de Grillot ([5]), refroidis à 4,2° K :

Courbe *a* : Cristaux limés et polis (épaisseur 20 μ);
Courbe *b* : Cristaux obtenus par clivage, sans traitement mécanique de la surface (épaisseur 20 à 40 μ).

Les raies de structure de λ = 4 889, 4 868, 4 861, 4 857 Å observables sur les clichés d'origine sont trop faibles pour apparaître sur ce microphotogramme.

des raies par le fond continu estompé. La tentative inverse suivante le confirme. Par seul clivage des gros cristaux obtenus par sublimation ([5]), nous sommes parvenus à préparer des échantillons de 20 à 40 μ

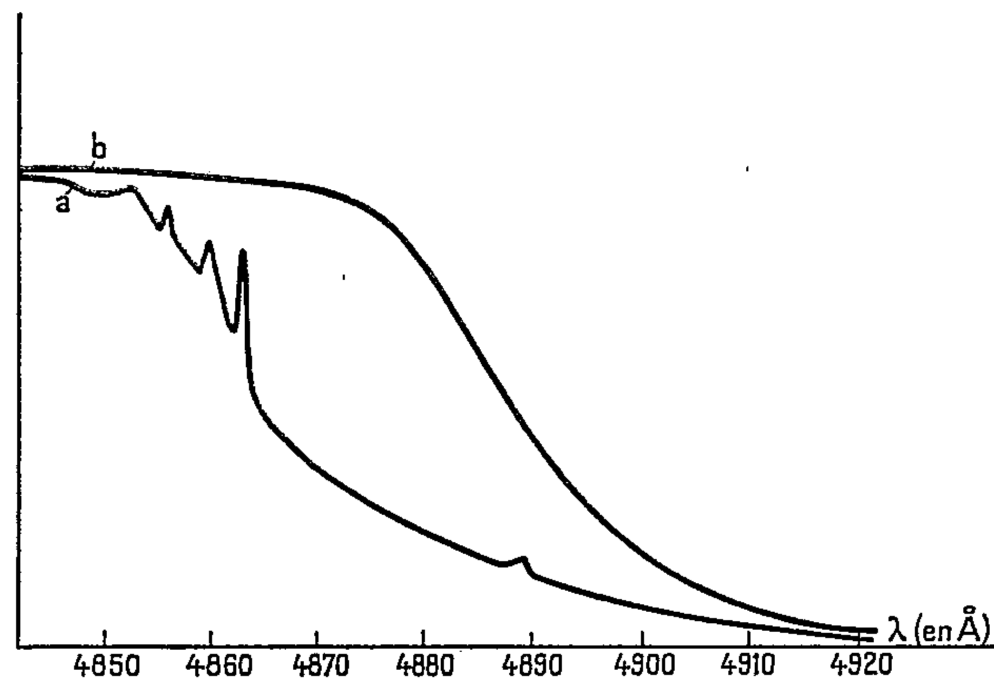


Fig. 2. — Spectres d'absorption de cristaux de CdS obtenus par la méthode de Frerichs ([4]), ([6]), refroidis à 4,2° K :

Courbe *a* : Avant limage et polissage (épaisseur 120 μ).
Courbe *b* : Après traitement (épaisseur 80 μ).

d'épaisseur. Une structure de raies sur la limite d'absorption s'est alors bien révélée (*fig.* 1, courbe *b*) analogue à celle observée pour les cristaux de même épaisseur préparés par synthèse en phase gazeuse,

bien que les raies d'absorption dans les cristaux clivés soient deux à trois fois plus estompées, ce qui peut être dû à des déformations non homogènes se produisant pendant la croissance ou pendant le clivage ([2]). Aucune augmentation du fond ne s'observait dans cette région. En outre, dans les spectres de réflexion étudiés du côté de la surface clivée des cristaux préparés par la méthode de Grillot ([5]), on observe les mêmes maximums et minimums de structure de faible longueur d'onde que dans ceux obtenus par la méthode de Frerichs ([4]).

Les expériences décrites ci-dessus démontrent que les traitements mécaniques de la surface des cristaux de sulfure de cadmium perturbent profondément les spectres d'absorption : l'observation de la structure, qu'on cherchait à favoriser, devient au contraire impossible par suite d'une forte absorption continue supplémentaire qu'ils déterminent.

Plusieurs explications de cette absorption supplémentaire peuvent être proposées. On pourrait d'abord envisager une modification allotropique de la zone superficielle du cristal. Par analogie avec des faits observés pour des métaux ou autres cristaux ([7]), il se forme peut être une couche partiellement désorganisée (amorphisation) s'étendant en profondeur jusqu'à quelques milliers d'angströms. L'apparition d'une variété cubique du sulfure de cadmium dans cette région est également possible.

Une autre hypothèse très vraisemblable est la production d'une grande densité de défauts de réseau et, en particulier, de dislocations par glissements des plans réticulaires, provoqués par le traitement mécanique. Les fortes tensions dans leur voisinage entraîneraient de légères variations des paramètres réticulaires et, par conséquent, des modifications locales, distribuées d'une manière hétérogène, de la largeur de la bande interdite. De telles perturbations devraient en effet causer, d'une part, l'étalement de la limite d'absorption et, d'autre part, une diminution importante de la probabilité de formation d'excitons.

(*) Séance du 20 juin 1960.

([1]) E. F. Gross et N. A. Karriev, *Dokl. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 84, 1952, p. 471; E. F. Gross et M. A. Iakobson, *Dokl. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 102, 1955, p. 485.

([2]) E. F. Gross, B. S. Razbirine et M. A. Iakobson, *J. Tekhn. Fiz. U. R. S. S.*, 27, 1957, p. 207 et 27, 1957, p. 1149.

([3]) E. Grillot, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 671; E. Grillot et M. Bancie-Grillot, *Festkörper Physik*, Akademie Verlag, Berlin, 1958, p. 226-243; *Izvest. Acad. Sc. U.R.S.S.*, sér. phys. 22, 1958, p. 1356-1364.

([4]) R. Frerichs, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 594.

([5]) E. Grillot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 779.

([6]) R. Rompe (Institut für Strahlungsquellen, Berlin) nous a envoyé ces cristaux pour nos présentes recherches.

([7]) Z. G. Pinsker, *Diffraction des électrons*, Moscou, 1949, p. 333; P. B. Hirsch et I. N. Kellar, *Nature*, 162, 1948, p. 609; P. Gey et P. Khirch, *Propriétés des surfaces métalliques*, Moscou, 1954, p. 112.

(*Faculté de Physique de Leningrad,*
Faculté des Sciences de Paris.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination des bruits de fond au moyen des produits croisés de la différence seconde dans la méthode de la flèche, permettant d'évaluer la diffusion multiple.* Note (*) de Mlle **Brigitte Dépaux**, Mme **Simone Desprez-Rebaud** et M. **Tsai-Chü**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le bruit de fond provenant de l'émulsion elle-même apparaît dans les produits croisés. Il augmente moins vite avec la longueur de cellule que dans la valeur quadratique moyenne des différences secondes $\overline{D_i^2}$. Le carré du bruit de fond peut même intervenir dans $\overline{D_i D_{i+1}}$ et $\overline{D_i D_{i+2}}$ avec un coefficient négatif.

1. Dans des émulsions G_5, nous avons mesuré en cellules de 50 μ, 4 000 flèches sur 20 traces de protons d'énergie 2 GeV, 2 000 flèches sur 10 traces de protons de 6 GeV et en cellules de 100 μ, 1000 flèches sur 10 traces de protons de 6 GeV. Pour des petites cellules, la diffusion coulombienne des traces de grande énergie est pratiquement négligeable, ce qui permet d'étudier le bruit de fond (¹) dû aux mesures (e_1) et le bruit de fond (e_2) provenant de l'émulsion elle-même. Désignons par D_i la différence seconde de la flèche de la $i^{\text{ième}}$ cellule. $Ks^{3/2}$ étant la diffusion coulombienne, nous avons

$$\overline{D_i^2} = K^2 s^3 + e_1^2 + e_2^2, \tag{1}$$

$$\overline{D_i D_{i+1}} = \frac{1}{4} K^2 s^3 - \frac{2}{3} e_1^2 + a e_2^2, \tag{2}$$

$$\overline{D_i D_{i+2}} = \frac{1}{6} e_1^2 + b e_2^2, \tag{3}$$

$$\overline{D_i^2} + 2\overline{D_i D_{i+1}} + 2\overline{D_i D_{i+2}} = \frac{3}{2} K^2 s^3 + e_2^2 (1 + 2a + 2b). \tag{4}$$

Le terme en e_2^2 n'a été étudié par de nombreux auteurs (²) que dans la relation (1); il augmente (¹) avec la longueur s de la cellule.

2. Les grandes valeurs de D_i dues aux diffusions simples, qui apparaissent vers quatre fois la valeur moyenne des D_i, s'écartent d'une distribution gaussienne. Nous avons éliminé les valeurs supérieures à $4\overline{D}_i$ et nous avons calculé la moyenne $\overline{D}_c$ après coupure. En remplaçant chaque valeur éliminée par $4\overline{D}_c$, nous obtenons la moyenne $\overline{D}_r$ après remplacement. La proportion (n) des valeurs de D_i supérieures à $4\overline{D}_c$ est d'environ 1 % (tableau I). Les rapports $\overline{D}_r/\overline{D}_c$ et $\overline{D_r^2}/\overline{D_c^2}$ sont égaux respectivement à $1 + 3n$ et $1 + (32/\pi - 1)\,n$, soit 1,03 et 1,09 pour $n = 1\ \%$. Pour une distribution gaussienne jusqu'à $4\overline{D}_c$, les rapports $\overline{D_c^2}/(\overline{D}_c)^2$ et $\overline{D_r^2}/(\overline{D}_r)^2$ doivent être respectivement égaux à $0{,}496\,\pi$ et $1{,}03\times 0{,}496\,\pi$, soit 1,56 et 1,61. Les valeurs expérimentales sont données dans le tableau I; les résultats obtenus avec des cellules de 500 μ ont été déduits d'un précédent travail (¹). Les valeurs expérimentales de $\overline{D}_r/\overline{D}_c$ et $\overline{D_r^2}/\overline{D_c^2}$ sont en

bon accord avec les valeurs calculées, mais celles de $\overline{D_c^2}/(\overline{D}_c)^2$ et $\overline{D_r^2}/(\overline{D}_r)^2$ sont toujours supérieures aux valeurs théoriques. Ceci peut provenir du fait que la distribution des D_i s'écarte légèrement d'une distribution gaussienne avant la coupure.

TABLEAU I.

Énergie (GeV).	Cellule s (μ).	$100n$ (%).	$\frac{\overline{D}_r}{\overline{D}_c}$.	$\frac{\overline{D_r^2}}{\overline{D_c^2}}$.	$\frac{\overline{D_c^2}}{(\overline{D}_c)^2}$.	$\frac{\overline{D_r^2}}{(\overline{D}_r)^2}$.
2.............	50	1,1 ± 0,1	1,03	1,09	1,64	1,68
	500	0,7 ± 0,3	1,02	1,06	1,65	1,68
6.............	50	0,7 ± 0,2	1,02	1,07	1,59	1,62
	100	1,4 ± 0,4	1,04	1,12	1,68	1,73
	500	1,0 ± 0,5	1,03	1,09	1,60	1,65
Moyenne...		1,0 ± 0,1	1,03	1,09	1,63	1,67

3. Les produits croisés prennent des valeurs, soit positives, soit négatives. L'élimination des grandes valeurs de D_i ne diminue la valeur de $\overline{D_i D_{i+1}}$ et de $\overline{D_i D_{i+2}}$ que si le produit ainsi éliminé est du signe de la valeur moyenne correspondante. Le nombre d'éliminations étant limité, ce procédé de coupure peut entraîner une augmentation de la valeur moyenne.

Pour éviter cette contradiction, nous avons utilisé la méthode consistant à remplacer les valeurs des D_i supérieures à $4\,\overline{D}_c$ par $4\,\overline{D}_c$ et nous avons divisé les valeurs de $\overline{D_i D_{i+1}}$ et de $\overline{D_i D_{i+2}}$ ainsi obtenues par le rapport $\overline{D_r^2}/(\overline{D}_r)^2$ de façon à pouvoir utiliser dans les calculs la valeur habituelle de la constante K relative à $\overline{D}_r$. Les valeurs des produits croisés ainsi normalisées, en unités de μ^2, sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

Énergie (GeV).	Cellule s (μ).	$(\overline{D}_c)^2$ $(.10^{-2})$.	$(\overline{D_i D_{i+1}})_n$ $(.10^{-2})$.	$(\overline{D_i D_{i+2}})_n$ $(.10^{-3})$.	e_1^2 $(.10^{-2})$.	e_2^2 $(.10^{-4})$.	$a\,e_2^2$ $(.10^{-4})$.	$b\,e_2^2$ $(.10^{-4})$.
2.......	50	3,96	−2,30	1,88	3,9	4,7	30	−46
	500	8,86	−1,27	8,11	1,2	400	−140	+61
6.......	50	1,56	−0,973	1,81	1,5	2,7	5,0	− 7,5
	100	2,12	−1,30	2,72	2,0	11	3,9	− 6,3
	500	4,90	−1,57	1,37	1,2	315	− 90	− 6,4

Pour les cellules de 50 et 100 μ, le terme en e_1^2 est prépondérant dans la relation (1); en partant d'une valeur extrapolée de e_2^2 (1), nous avons calculé e_1^2 dans la relation (1) et nous en avons déduit $a e_2^2$ et $b e_2^2$ dans les relations (2) et (3). Pour les cellules de 500 μ, nous avons calculé e_2^2, $a e_2^2$ et $b e_2^2$, connaissant e_1^2. La valeur absolue de $a e_2^2$ augmente de 5 à 18 fois lorsque la longueur de cellule varie de 50 à 500 μ; celle de $b e_2^2$ augmente encore moins. La contribution du bruit de fond dans la relation (4) est

diminuée grâce aux valeurs négatives de ae_2^2 et de be_2^2. En effet, les rapports entre le bruit de fond global et la diffusion vraie sont respectivement 1,2 et 0,66 dans $\overline{D}_c$ et $\sqrt{\overline{D}_c^2 + 2\,\left(\overline{D_i D_{i+1}}\right)_n + 2\,\left(\overline{D_i D_{i+2}}\right)_n}$ pour les protons de 2 GeV en cellules de 500 μ et 2,8 et 1,2 pour les protons de 6 GeV en cellules de 500 μ.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) B. DEPAUX et TSAI-CHÜ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 404.

(2) *Voir* les références dans l'article (1).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Caractères de transition des noyaux de radon.* Note (*) de M. **Roger Foucher**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous donnons quelques faits expérimentaux qui permettent de penser que les radons ne sont ni des noyaux à déformation axiale stable, ni des noyaux sphériques.

Les probabilités d'émission par les noyaux de rayonnements γ quadrupolaires électriques sont souvent nettement plus grandes que les prévisions du modèle des couches; on ne peut cependant pas en déduire automatiquement que les niveaux excités nucléaires d'où ces rayonnements γ sont issus ont un caractère purement collectif. Pour les noyaux pair-pair possédant un certain nombre de nucléons en dehors des couches fermées, Bohr et Mottelson [1] ont été conduits à admettre que l'ensemble des nucléons se meut dans un potentiel nucléaire dont la forme varie peu autour d'une forme d'équilibre sphéroïdale lorsque le spectre des niveaux de basse énergie est semblable au spectre de rotation d'une molécule linéaire; ils ont donné la valeur maximale de l'énergie du premier niveau excité 2_+ compatible avec l'existence d'un spectre de rotation [2]

$$(1) \qquad E_{2_+}\,\max \approx \frac{13\hbar^2}{\mathcal{J}_{\rm rig}}$$

qui s'écrit, en terme de moment d'inertie

$$(2) \qquad \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}_{\rm rig}} \gtrsim 0,230,$$

où $\mathcal{J}_{\rm rig}$ est le moment d'inertie du noyau considéré comme un ensemble sphéroïdal de nucléons indépendants :

$$(3) \qquad \mathcal{J}_{\rm rig} = \frac{2}{5}\,\mathrm{AM}\,\mathrm{R}_0^2(1 + 0,31\beta + \ldots),$$

β est le paramètre de déformation axiale quadrupolaire qu'on peut déduire de la probabilité de transition $\gamma\,(E_2)$ du niveau 2_+, mesurée en unité Weisskopf.

$$(4) \qquad F = 0,4Z^2\beta^2(1 + 0,16\beta + \ldots)^2$$

d'après la théorie des niveaux de rotation.

Étant donné les nombreux succès du modèle de Bohr et Mottelson, on peut admettre que les noyaux satisfaisant le critère (1) possèdent une déformation axiale permanente. La notion même de déformation quadrupolaire intrinsèque a été introduite par Brix et Kopfermann pour expliquer les anomalies de déplacement isotopique de certains niveaux de structure hyperfine dans les terres rares. Parmi les éléments qu'ils ont étudiés, le ^{152}Sm, le ^{150}Nd et les éléments plus lourds ont des noyaux possédant un spectre de niveaux excités de type relationnel, mais les

noyaux de $62\,^{150}\mathrm{Sm}$, $62\,^{148}\mathrm{Sm}$, $60\,^{148}\mathrm{Nd}$, $60\,^{146}\mathrm{Nd}$ ne satisfont plus le critère (1). Il faudrait donc admettre que, non seulement les noyaux dont les niveaux excités sont du type rotationnel doivent être traités comme des noyaux non sphériques, mais aussi les noyaux immédiatement voisins de masse inférieure ou égale [pour lesquels $E_{2+} > E_2\,(\max)$]; nous avons porté pour ces noyaux $F(E_2)$ en ordonnée; N, nombre de neutrons en abscisse dans la figure 1.

Si l'on trace le même graphique pour les noyaux plus lourds que le plomb, ou mieux, si l'on porte F en fonction du nombre de masse (fig. 2) on est conduit à admettre, par analogie avec les Sm et Nd cités, que les

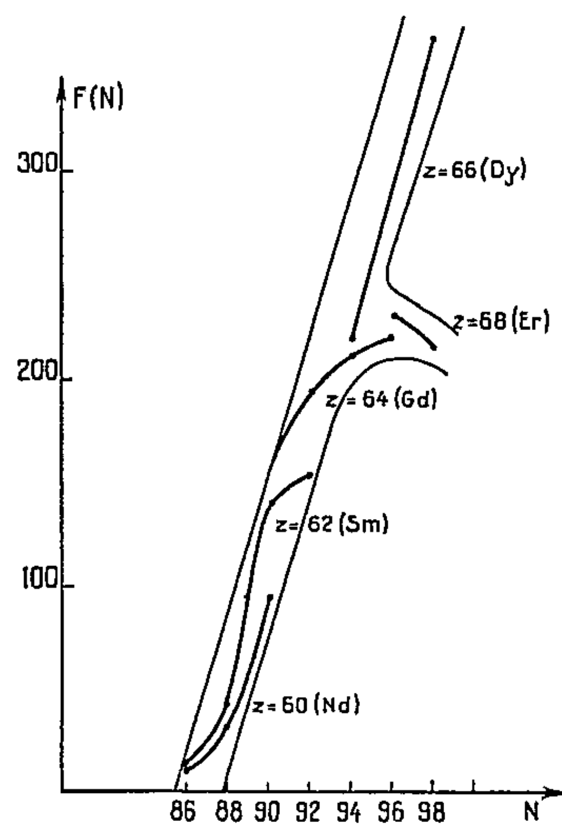


Fig. 1.

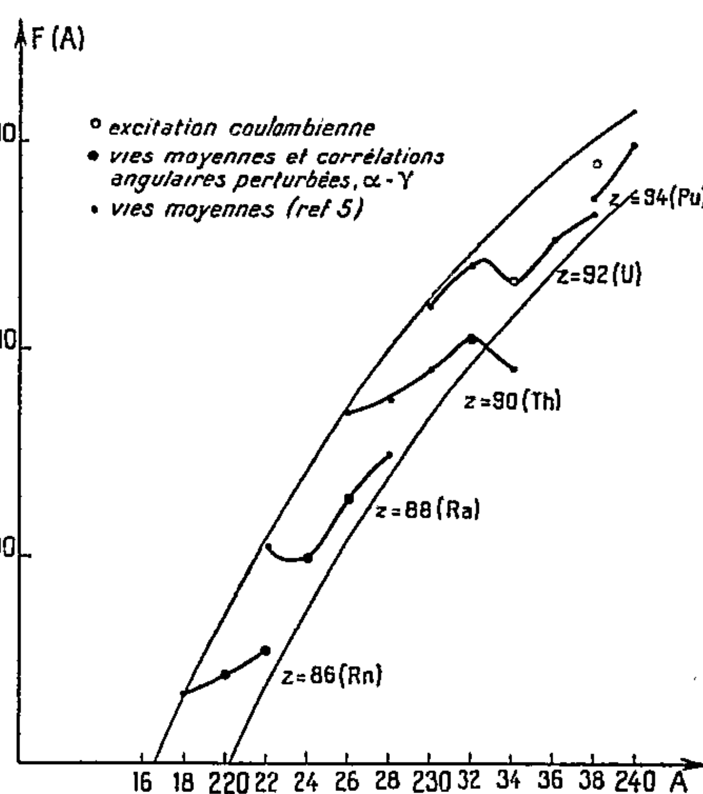


Fig. 2.

radons ne sont pas sphériques ([1]), ([5]). De même, si l'on trace, en fonction de A, la valeur du rapport $\mathcal{J}/\mathcal{J}_{\mathrm{rig}}$, on voit qu'elle décroît de 0,50 pour les plutonium et uranium à 0,10 pour les radons de façon quasi monotone; il semble donc possible de relier moment d'inertie et énergie du premier niveau 2_+ même pour les radons, bien que le critère (1) ne soit pas satisfait. D'après le graphique, si l'extrapolation a un sens, $\mathcal{J}/\mathcal{J}_{\mathrm{rig}}$ ne pourrait plus être défini pour les noyaux de masse inférieure à 218 (fig. 3).

Le caractère de transition des radons est encore mis en lumière par l'existence d'un niveau de spin et parité 1_- de basse énergie comme dans les noyaux déformés alors que le premier niveau de parité négative serait 3_- dans un noyau sphérique; cependant, l'énergie du niveau 1_- décroît progressivement de 600 à 220 keV des plutonium au radium 224 et passe à 610 keV pour le radon 222, à 650 keV pour le radon 220. Cette discontinuité traduirait un changement de structure ([6]).

En conclusion, le fait que le critère E_{2+} (niveau de rotation) $< 13\,\hbar^2/\mathcal{J}_{\mathrm{rig}}$ soit vérifié pour les noyaux lourds comme pour les terres rares n'indique pas qu'on passe de noyaux à déformation axiale symétrique stabilisée à

des noyaux quasi sphériques lorsque E_{2_+} devient supérieure à 13 $\hbar^2/\mathcal{J}_{rig}$; les noyaux de ^{222}Rn et ^{220}Rn comme ceux de ^{150}Sm et de ^{148}Nd possèdent des caractères de transition; le spectre des premiers niveaux excités, la vie moyenne et le moment quadrupolaire électrique du premier niveau 2_+ (8) du ^{222}Rn et du ^{220}Rn s'expliquent peut-être dans un modèle

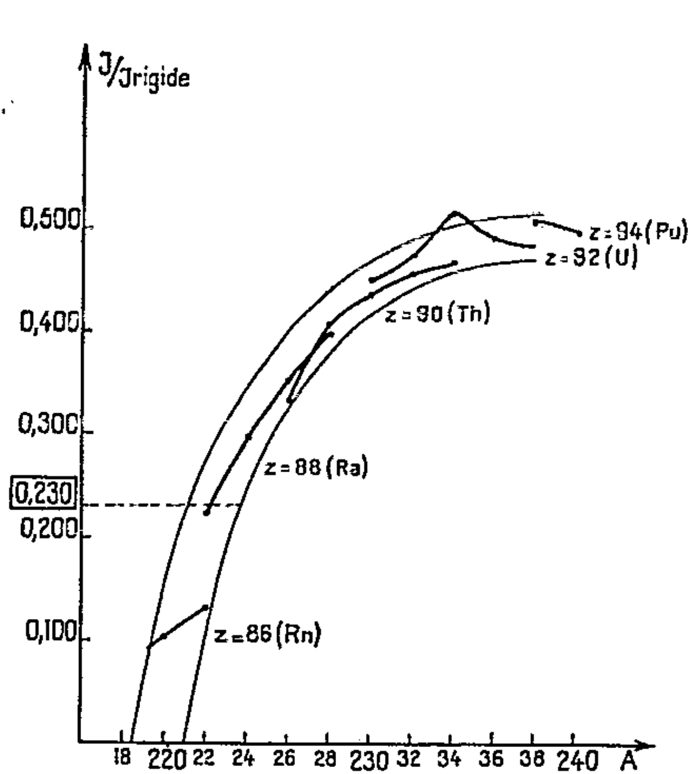


Fig. 3.

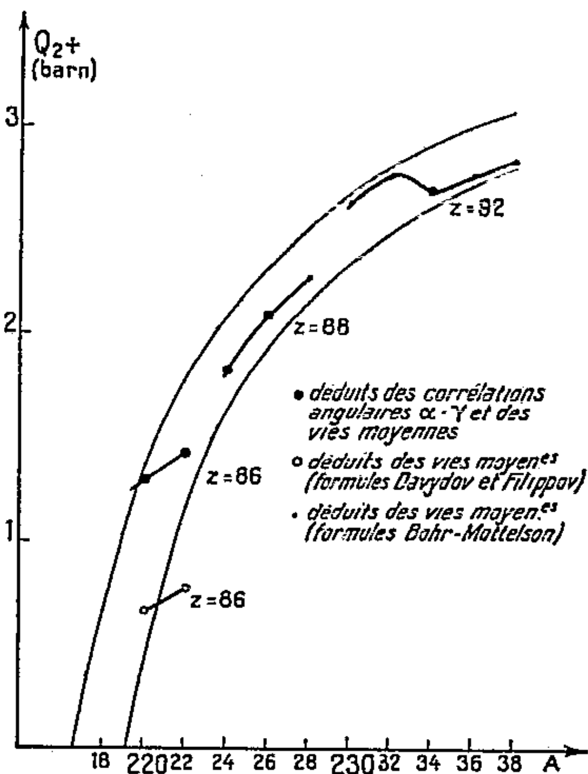


Fig. 4.

de noyaux déformés sans symétrie axiale (9), (10); il ne semble pas qu'ils puissent l'être dans un modèle de noyaux purement γ instables (11) à cause de la valeur relativement grande du moment quadrupolaire spectroscopique du premier niveau (*fig.* 4).

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) A. Bohr et B. R. Mottelson, *Kgl. Danske Vid. Selsk*, 27, n° 16, 1953.
(2) K. Alder et coll., *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 432.
(3) P. Brix et H. Kopfermann, *Z. Physik*, 126, 1944, p. 344.
(4) R. Foucher, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2310.
(5) R. E. Bell, S. Bjørnholm et J. C. Severiens (Communication privée).
(6) R. K. Sheline, *Rev. Mod. Phys.*, 32, n° 1, 1960.
(7) Pilger, *Thesis*, U. C. R. L., 3877, 1957.
(8) R. Foucher, *Colloque Phys. Nucl.*, Grenoble, 1960.
(9) C. Marty, *Nuclear Physics*, 1, 1958, p. 85.
(10) Davydov et Filippov, *Nuclear Physics*, 8, 1958, p. 237.
(11) Jean et Wilets, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1108.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur les mesures simultanées de l'activité du radon et de celle de ses descendants, dans l'air atmosphérique. Application possible à la prospection à distance de l'uranium.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **Jacques Fontan** et **Gilbert Vedrenne**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'association à une installation précédemment décrite ([1]) d'un papier filtre se déroulant devant un photomultiplicateur, permet de mesurer simultanément l'activité du radon et celle de ses descendants. Le rapport de ces activités dépend du temps depuis lequel le radon s'est dégagé du sol. Connaissant la direction du vent et sa vitesse, on pourra ainsi localiser à distance des gisements d'uranium.

Dans une Note récente ([1]), nous avons décrit une installation permettant le dosage direct et continu du radon dans l'air. Nous avons associé cet appareil à un système analogue aux « Babars » du Commissariat à l'énergie atomique ([2]), ([3]), pour mesurer de façon continue l'activité des descendants du radon présents dans l'air. Le principe est très simple : l'air est aspiré à travers un papier filtre à pouvoir de rétention élevé (papier Schneider rose), qui se déroule devant un compteur à scintillations (ZnS et P. M. 54 AVP), associé à un intégrateur et à un enregistreur graphique. La vitesse de déroulement du papier (18 cm/h) est calculée pour que chaque point du filtre demeure devant l'orifice d'aspiration durant 30 mn environ : ce temps est suffisant pour qu'on recueille 40 % de l'activité qui serait obtenue à l'équilibre, pour les descendants du radon; par contre, on ne retient que 2 à 3 % de l'activité qui serait obtenue, à l'équilibre, pour les descendants du thoron ([4]), et la contribution de ces derniers est négligeable.

Étalonnage du système à filtre collecteur. — Pour calculer l'activité recueillie par cet appareil, nous adoptons les hypothèses simplificatrices suivantes :

— Le radon est, dans l'air, en équilibre avec ses descendants;

— La variation, en chaque point du filtre, de l'activité, est une fonction linéaire du temps de passage de l'air : ceci est légitime puisque chaque point du filtre reste exposé au courant gazeux durant 30 mn.

L'activité α recueillie est, en nombre de désintégrations par seconde :

$$R_f = 4{,}2.10^{-3}\frac{v_f Q_0}{v'_f},$$

v_f étant le débit de l'air, en litres par seconde, v'_f la vitesse de déroulement du filtre en millimètres par minute, Q_0 le nombre des atomes de radon par litre d'air.

Dans nos mesures, $v'_f = 3$ mm/mn, et

$$R_f = 1{,}4.10^{-3}\, v_f Q_0.$$

Soit K le rendement de l'installation. L'activité mesurée est

$$R'_f = 1,4.10^{-3}\, K\, v_f Q_0. \quad (1)$$

Nous utilisons simultanément la chambre de désintégration et le filtre à déroulement continu, en réglant les deux pompes d'aspiration pour que les débits d'air soient les mêmes dans les deux installations, et nous avons mesuré l'activité R'_c sur le filtre de sortie de la chambre, quand l'équilibre radioactif est atteint. Le calcul montre que

$$R'_c = (12,6.10^{-6})\, v_c Q_0,$$

v étant le débit de l'air dans la chambre de désintégration.

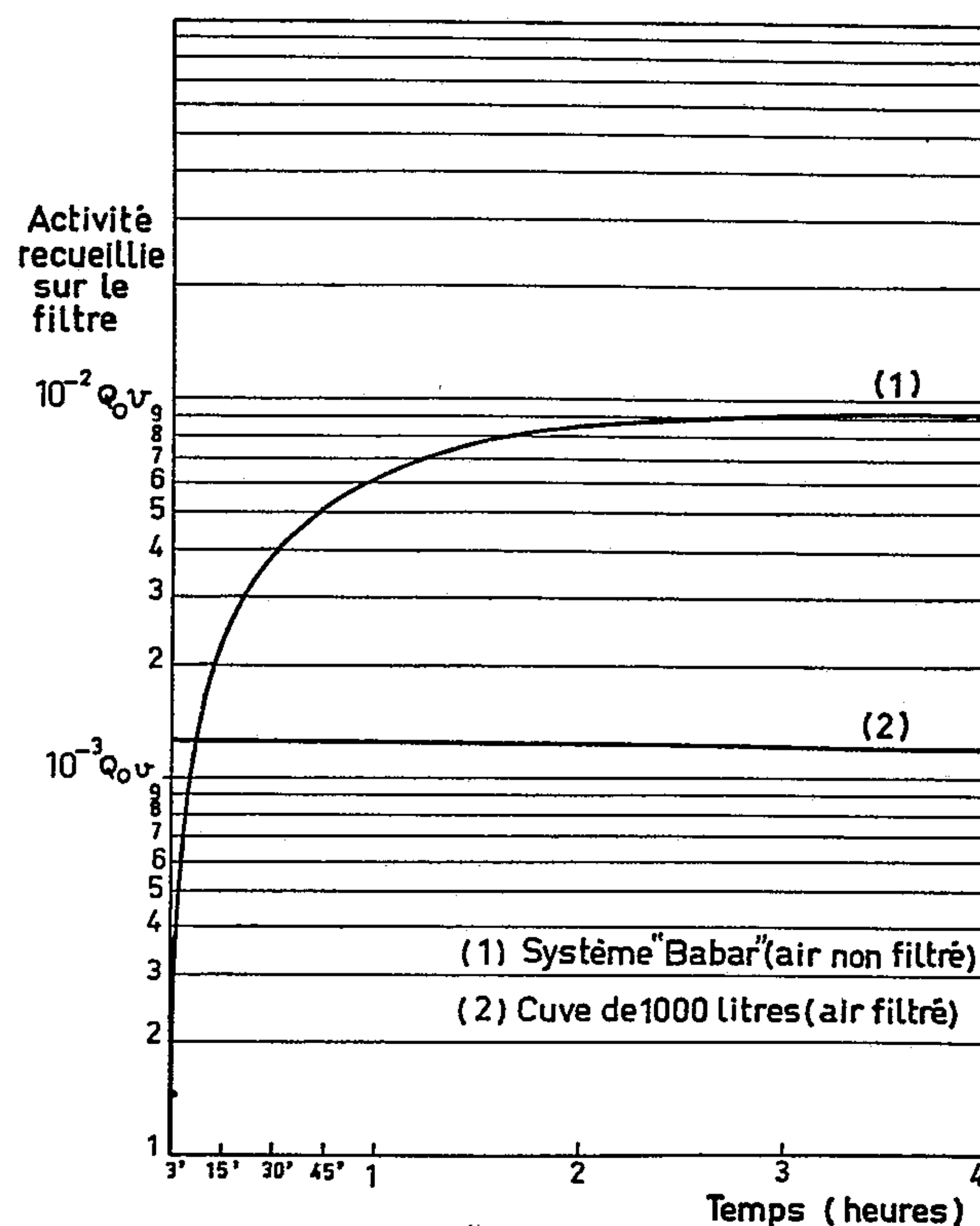
D'où

$$\frac{R'_f}{R'_c} = \frac{K.1,4.10^{-3}}{12,6.10^{-6}} \# 13$$

et

$$K = 0,11.$$

Le rendement de l'installation à déroulement continu est voisin de 10 %.



Mesure de l'âge de l'air. Application possible à la prospection de l'uranium. — En un point A du sol se produit un dégagement relativement important de radon. Le vent qui souffle en ce point emporte avec lui, chaque seconde, une quantité constante de radon : les équations de filiation radio-

active permettent de calculer l'activité des descendants qui apparaissent en fonction du temps, cette activité tendant vers la valeur d'équilibre. Vohra ([5]) a utilisé la mesure de l'activité des descendants du thoron et du radon pour localiser des gisements radioactifs.

La figure 1 donne, en fonction du temps depuis lequel l'air contient les produits radioactifs, c'est-à-dire de son « âge », l'activité des descendants du radon (1) et celle du radon lui-même (2) : le rapport de ces deux activités varie considérablement avec le temps t. On déduit t de la mesure des deux activités. D'autre part,

$$t = \frac{V}{D},$$

V étant la vitesse du vent, D la distance à laquelle se trouve le point A. Connaissant V, on obtient D, donc la position de A. En pratique, la méthode est moins précise que ne l'indique ce qui précède : le vent doit être de direction constante, et la mesure n'est possible que si la distance du gisement ne dépasse pas 200 km environ.

(*) Séance du 20 juin 1960.

([1]) D. Blanc, J. Fontan et G. Vedrenne, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3629.

([2]) J. Labeyrie et M. Pelle, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 477.

([3]) C. Jehanno, A. Blanc, C. Lallemant et G. Roux, *Comptes rendus Conf. intern. appl. pacif. énergie atomique*, Genève, 1958, rapport P/329.

([4]) J. H. Harley, *Thèse Ph. D.*, Rennselser Polytechn. Inst., 1952.

([5]) K. G. Vohra, *Comptes rendus Conf. intern. appl. pacif. énergie atomique*, Genève, 1955, rapport P/869.

(*Centre de Physique nucléaire,*
Faculté des Sciences de Toulouse.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude du système hafnium-hydrogène.* Note de MM. **Lucien Espagno**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Albert Portevin.

Nous avons comparé les comportements de l'hafnium et du zirconium vis-à-vis de l'hydrogène à l'aide de techniques dilatométriques et radiocristallographiques ainsi que par la solubilité du gaz dans les deux métaux.

L'objet de la présente Note est de rapporter les résultats obtenus pour le système hafnium-hydrogène au cours d'une étude analogue à celle que nous avons réalisée à propos du système zirconium-hydrogène (1). L'appareillage a été décrit par ailleurs (2). L'hafnium utilisé (Van Arkel laminé) titrait 97 %, la principale impureté étant du zirconium.

Sur la figure 1, nous avons porté la teneur en hydrogène absorbé par chaque métal en fonction de la température, au cours du chauffage et du refroidissement dans une atmosphère d'hydrogène à la pression normale. Les courbes présentent des paliers isothermes correspondant aux systèmes biphasés. Pour le zirconium, certains auteurs (3), (4) ont mis en évidence à 870° C un domaine biphasé entre $ZrH_{1,1}$ et $ZrH_{1,3}$. De même, nous pensons que, pour l'hafnium, il y a deux domaines biphasés : l'un à 950° C entre $HfH_{0,2}$ et $HfH_{0,5}$, l'autre aux environs de 400° C pour les teneurs voisines de $HfH_{1,7}$.

Tant qu'on est loin des conditions d'équilibre, d'une part, le volume d'hydrogène absorbé à pression constante suit la loi de Sieverts, en racine carrée du temps, $V_1 = k_1 \sqrt{t}$ et, d'autre part, le volume extrait, sous vide entretenu, suit la loi linéaire du temps : $V_2 = k_2 t$, les constantes k_1 et k_2 étant fonctions exponentielles de la température $[k \exp - (Q/RT)]$. La cinétique d'hydrogénation dépend de nombreux facteurs : pureté de l'hydrogène, état de la surface et microstructure du métal. Aussi il apparaît difficile de calculer les chaleurs d'activation par l'étude des variations de k_1 et k_2 en fonction de la température. Toutefois, on peut conclure en première approximation, que la cinétique d'hydrogénation de l'hafnium est analogue à celle du zirconium à un décalage près de 100° C vers le bas de l'échelle des températures.

Après chargement en hydrogène, les échantillons de zirconium présentent une expansion importante. Nous avons montré que la variation relative de volume spécifique des deux métaux est identique pour des teneurs équivalentes en hydrogène (*fig.* 2). Ce phénomène est suffisamment reproductible pour être à la base d'une technique de dosage non destructive de l'hydrogène contenu dans chaque métal. Le résultat reste valable dans la partie linéaire de la courbe, même si l'un des deux métaux contient des traces de l'autre.

Nous avons conduit sur le système hafnium-hydrogène une étude dilatométrique analogue à celle qui nous a permis de déterminer certaines parties

du diagramme zirconium-hydrogène. Les coefficients de dilatation des deux métaux sont très voisins ($\alpha.10^6 = 5,9\,[1 + 0,0007\,(\theta - 20)]$ par °C). En présence d'une teneur identique en hydrogène, ils augmentent dans la même proportion. Cependant, certains échantillons d'hafnium hydrogéné présentent une expansion isotherme à 100° C au chauffage et inversement, une contraction à 80° C au refroidissement pour des cycles décrits à 50° C/h. L'amplitude de ce phénomène croît linéairement avec la teneur en hydrogène. Le maximum (4.10^{-4} en relatif) se situe à $HfH_{1,45}$.

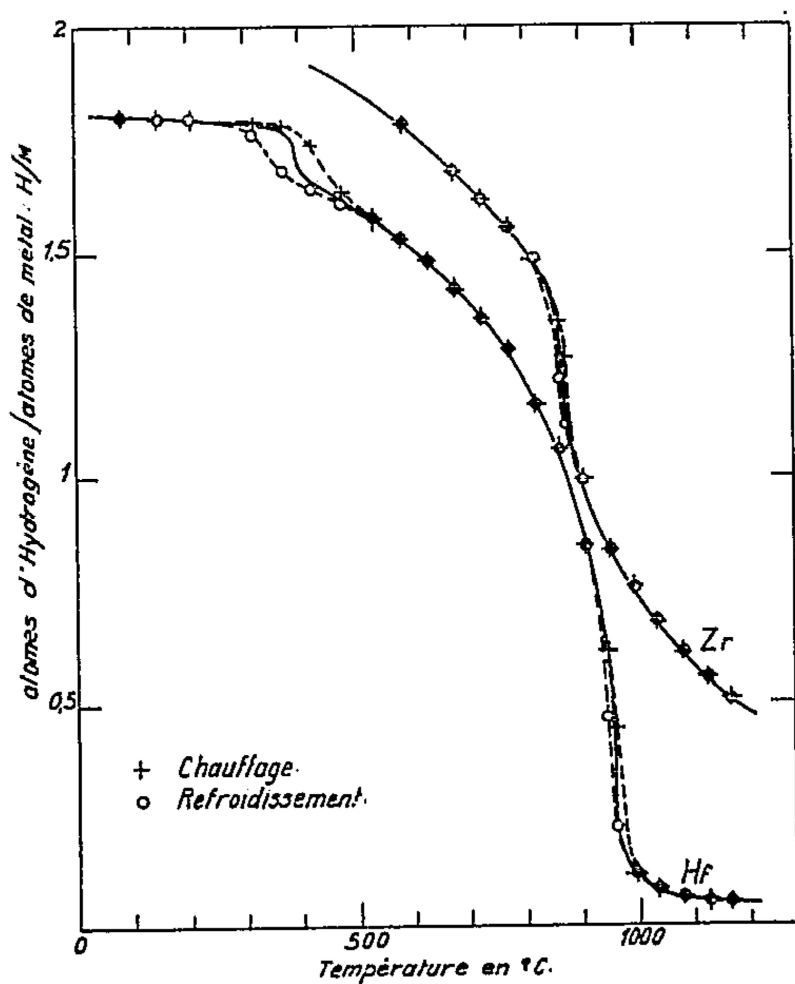


Fig. 1. Teneur en Hydrogène absorbé en fonction de la Température (pression 760 mm Hg).

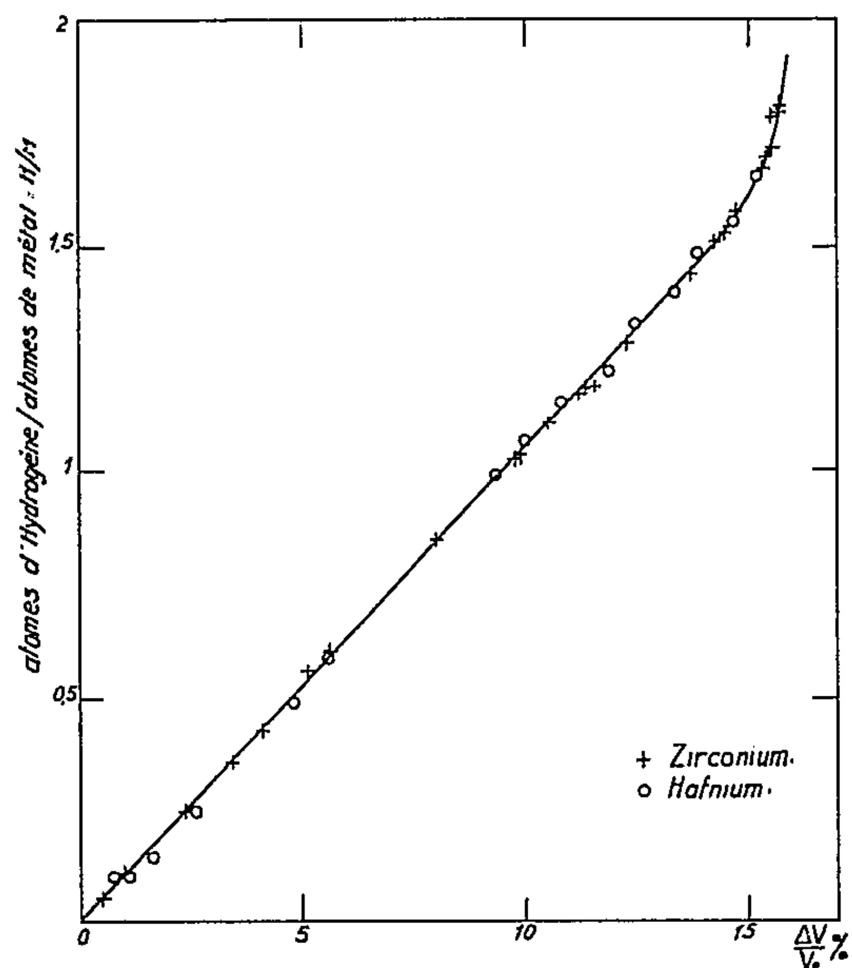


Fig. 2. Variation Relative $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)$ du Volume spécifique en fonction de la Teneur en Hydrogène.

Pour rendre compte de ce dernier point, nous avons déterminé les paramètres cristallins des différentes phases du système HfH et suivi leur évolution en température. A l'ambiante, nos résultats sont voisins de ceux de Sidhu ([5]), ([6]) : maille hexagonale, $a = 3,206$ Å, $c = 5,067$ Å pour le métal pur; maille cubique à faces centrées $a = 4,702$ Å pour $HfH_{1,64}$. Pour les teneurs inférieures à cette concentration, la maille est cubique déformée. Ainsi, le cliché correspondant à HfH_1 révèle une maille tétragonale, $a = 4,70$ Å, $c = 4,68$ Å dont les paramètres sont difficiles à calculer car les raies en retour obtenues avec le rayonnement K_α du cuivre disparaissent, alors qu'elles sont très nettes pour les deux premières phases.

Le passage de la maille tétragonale à la maille cubique peut se faire par augmentation de la teneur en hydrogène ou par élévation de la température. Nous avons en effet montré, par une série de clichés sur l'échantillon HfH_1, que ce phénomène se produit de façon réversible entre 85 et 100° C. De plus, nous avons remarqué que, dans le domaine de stabilité de la phase cubique (θ supérieur à 100° C), le paramètre varie avec la teneur

en hydrogène. A 170° C, par exemple, à HfH_1 correspond $a = 4{,}678$ Å à $HfH_{1,64}$, $a = 4{,}708$ Å.

En conclusion, les systèmes ZrH et HfH sont voisins à bien des égards, mais il est curieux de remarquer qu'avec une transformation allotropique à 1735° C contre 865° C pour le zirconium [7], l'hafnium présente une transformation à 100° C, dès qu'on le charge en hydrogène, alors que la transformation eutectoïde du zirconium apparaît à 550° C [2].

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) L. Espagno, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 83; 247, 1958, p. 1199; 248, 1959, p. 2003; 249, 1959, p. 1105.

(2) L. Espagno, P. Azou et P. Bastien, Communicat. *Journ. Automne Soc. franç. Métal.*, Paris, octobre 1959.

(3) A. Sieverts et E. Roel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 153, 1926, p. 289.

(4) A. Hall, H. Martin et G. Rees, *Trans. Far. Soc.*, 41, 1945, p. 306.

(5) S. Sidhu et Mc Guire, *J. App. Phys.*, 23, 1952, p. 1257.

(6) S. Sidhu, *Trans. A. S. M.*, 46, 1954, p. 652.

(7) K. Deardorff et H. Kato, *Trans. A. S. M.*, 215, 1959, p. 876.

(Centre de Recherches de Physique à l'École Centrale des Arts et Manufactures.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par micrographie de la polygonisation du cuivre de haute pureté.* Note (*) de Mme FRANÇOISE BOURELIER et M. JEAN MONTUELLE, présentée par M. Georges Chaudron.

La difficulté de révéler la sous-structure de polygonisation dans les métaux de haute pureté par une attaque micrographique a déjà été signalée, en particulier dans le cas de l'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue [1]. Cette propriété particulière des sous-joints se rencontre également dans le cas du cuivre électrolytique 99,999 % : une attaque micrographique dans un réactif constitué par 10 vol d'acide acétique et 1 vol d'acide nitrique met aisément en évidence la sous-structure du cuivre O. F. H. C.; par contre, dans ces conditions d'attaque, nous n'avons

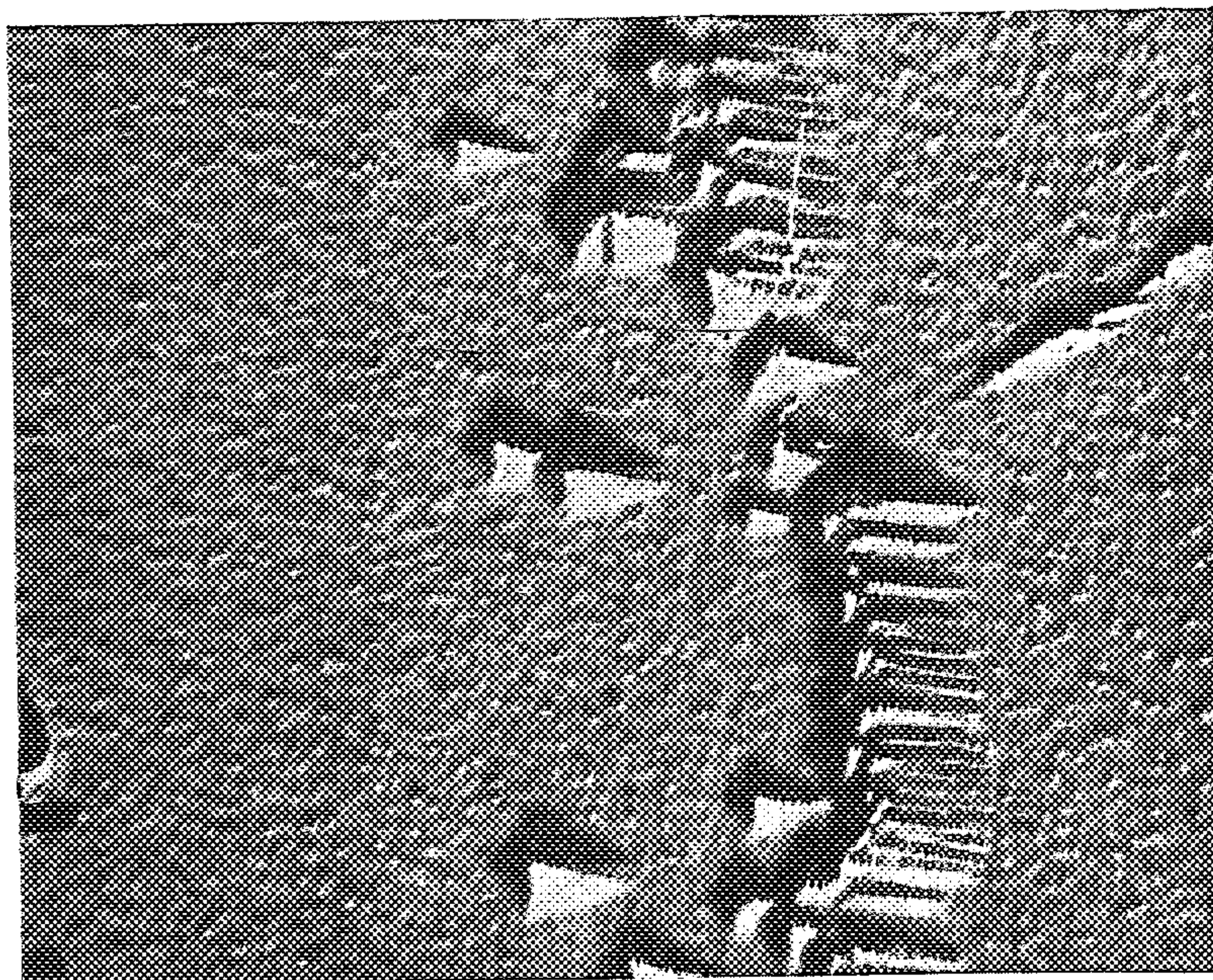


Fig. 1. — Micrographie électronique montrant l'aspect d'un sous-joint dans un cristal de cuivre O. F. H. C. Attaque dans le réactif acétique-nitrique. Réplique de carbone. (G × 15 000.)

jamais pu observer de parois de polygonisation dans le cuivre électrolytique. Des observations analogues avaient d'abord conduit certains auteurs à penser que seul le cuivre le moins pur était susceptible de présenter le phénomène de polygonisation. Le problème des sous-joints, dans le cuivre de haute pureté, a été également abordé par l'étude de la formation de germes d'oxyde ou de sulfure : Young [3] ne trouve pas de concordance entre les germes d'oxyde et les dislocations dans le cuivre 99,999 % alors qu'elle existerait dans le cuivre O. F. H. C. et le cuivre 99,999 % dopé

au tellure et à l'étain. J. Oudar et J. Bénard ([2]) ont cependant pu révéler des parois de polygonisation dans le cuivre électrolytique par création de germes de sulfure à leur aplomb, au cours d'un chauffage à 850° C, sous pression réduite d'un mélange H_2-H_2S.

Nous avons préparé des monocristaux de cuivre O. F. H. C. et de cuivre électrolytique de titre conventionnel 99,999 % par fusion et solidification lente sous vide, dans un creuset de graphite. Le traitement de polygonisation est réalisé par allongement de quelques pour-cent, suivi d'un

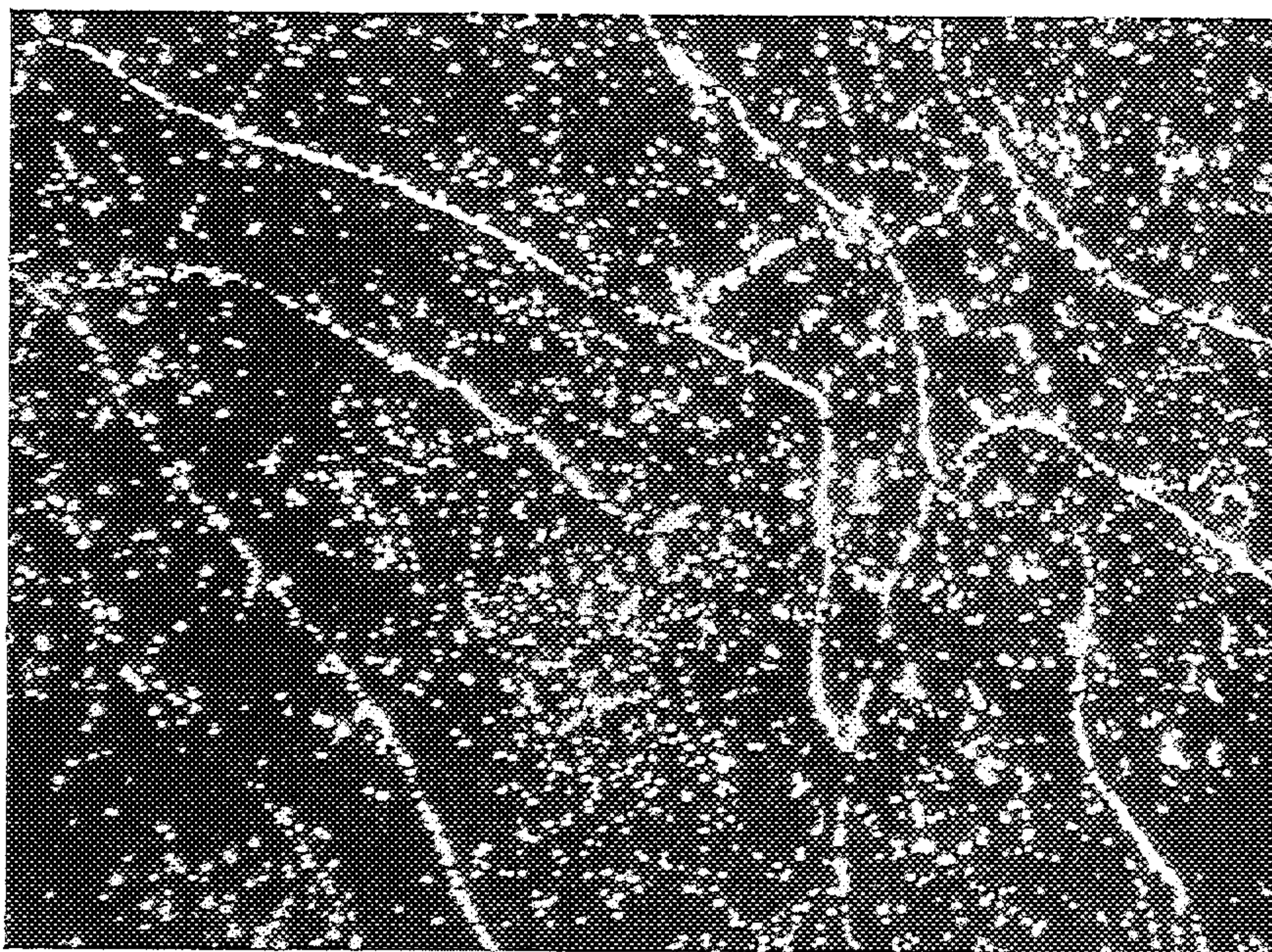


Fig. 2. — Micrographie en fond noir d'un cristal de cuivre 99,999 % polygonisé par allongement de 5 % et chauffage de 40 h à 1040°. La polygonisation est mise en évidence par sulfuration suivie d'un recuit de diffusion de 100 h à 500° C. Attaque par le réactif acétique-nitrique. (G × 350.)

recuit sous vide à une température légèrement inférieure à celle du point de fusion. Après polissage électrolytique, les échantillons sont attaqués 15 s dans le réactif acétique-nitrique. Dans ces conditions, la polygonisation est révélée uniquement sur les cristaux de cuivre O. F. H. C. : les sous-joints sont rendus observables par la formation d'alignements de petites figures de corrosion. La figure 1 montre l'aspect d'un sous-joint, examiné au microscope électronique, à l'aide d'une réplique de carbone, préparée selon la méthode de Jacquet ([4]). Dans le cas du cuivre électrolytique, l'attaque micrographique directe sur les échantillons qui ont subi le traitement de polygonisation ne permet jamais de percevoir les parois de la sous-structure.

Nous avons alors pensé que la « décoration » des dislocations par diffusion superficielle de soufre, postérieurement à leur arrangement en sous-joints,

devait permettre leur mise en évidence au cours d'une attaque chimique. Dans ce but, des monocristaux de cuivre 99,999 % sont préalablement allongés de 2 à 5 % puis recuits à 1 040°. Après ce traitement de polygonisation à température élevée, on forme à la surface des cristaux un film mince de sulfure de cuivre, par immersion dans une solution aqueuse de sulfure de sodium et d'acide acétique. Enfin, on provoque la diffusion superficielle du soufre par chauffage sous vide de 100 h à 500° C : on remarquera que la température de ce traitement de diffusion est choisie aussi peu élevée que possible de façon que l'apparition de la polygonisation ne puisse pas être imputée à ce second recuit. Après dissolution de la couche superficielle de sulfure et polissage électrolytique, l'attaque micrographique dans le réactif acétique-nitrique permet d'observer l'alignement des figures de corrosion le long des sous-joints. Leur perceptibilité est limitée à une couche superficielle très mince dans laquelle le soufre a diffusé : en effet si elle est éliminée par polissage électrolytique, les sous-joints ne sont plus visibles après l'attaque chimique. La figure 2 montre une micrographie obtenue en fond noir sur un monocristal de cuivre électrolytique.

En conclusion, nous montrons par la micrographie que le cuivre pur électrolytique peut, comme le cuivre O. F. H. C. présenter la structure polygonisée. La méthode que nous proposons fait intervenir la diffusion préférentielle de soufre le long des sous-joints préalablement créés par un léger écrouissage suivi d'un recuit à température élevée. Nos résultats concordent avec ceux de J. Bénard (²) et de P. Beck (⁵) obtenus respectivement par sulfuration à haute température et par étude radiocristallographique. Nous nous proposons d'étudier maintenant l'influence de la pureté du cuivre sur la température d'apparition de la polygonisation.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) J. Montuelle, *Symposium de Métallurgie spéciale*, juin 1957, C. E. N. de Saclay, Presses Universitaires de France, p. 115.

(2) J. Oudar et J. Bénard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2191.

(3) F. W. Young, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 117.

(4) P. A. Jacquet et A. Van Effenterre, *Rev. Met.*, 54, 1957, p. 107.

(5) C. T. Wei, M. N. Parthasarathi et P. A. Beck, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 787.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le mécanisme de la réaction de l'acide azothydrique avec l'hydrogène atomique.* Note (*) de MM. **Henri Guenebaut** et **Maurice Latour**, présentée par M. Paul Pascal.

Des mesures de températures de rotation, effectuées à partir de la flamme atomique N_3H/H, montrent que deux mécanismes distincts participent dans cette flamme à l'émission des systèmes singulet et triplet de NH. Tandis que la formation de NH ($^1\Pi$) semble pouvoir être attribuée à un processus d'origine thermique, celle de NH ($^3\Pi$) serait liée à un effet très appréciable de chimiluminescence.

L'étude du mécanisme de la réaction entre l'acide azothydrique et l'hydrogène atomique a été abordée récemment par G. Pannetier, l'un d'entre nous et A. G. Gaydon en utilisant le deutérium comme traceur (1), (2). Il était alors apparu que la formation du radical NH s'effectuait au cours de cette réaction par deux mécanismes faisant intervenir l'hydrogène de la molécule N_3H pour le système triplet NH ($^3\Pi$) et l'hydrogène atomique en provenance de la décharge pour le système singulet NH ($^1\Pi$). A l'issue de ces observations, il était permis de penser que l'acte primaire de la réaction consistait en une simple décomposition thermique de la molécule N_3H, supposée dans un état fondamental triplet, suivant le processus



$$(1) \qquad N_3H(\text{triplet}) + E(\text{thermique}) \rightarrow N_2(^1\Sigma) + NH(^3\Pi) + E'.$$

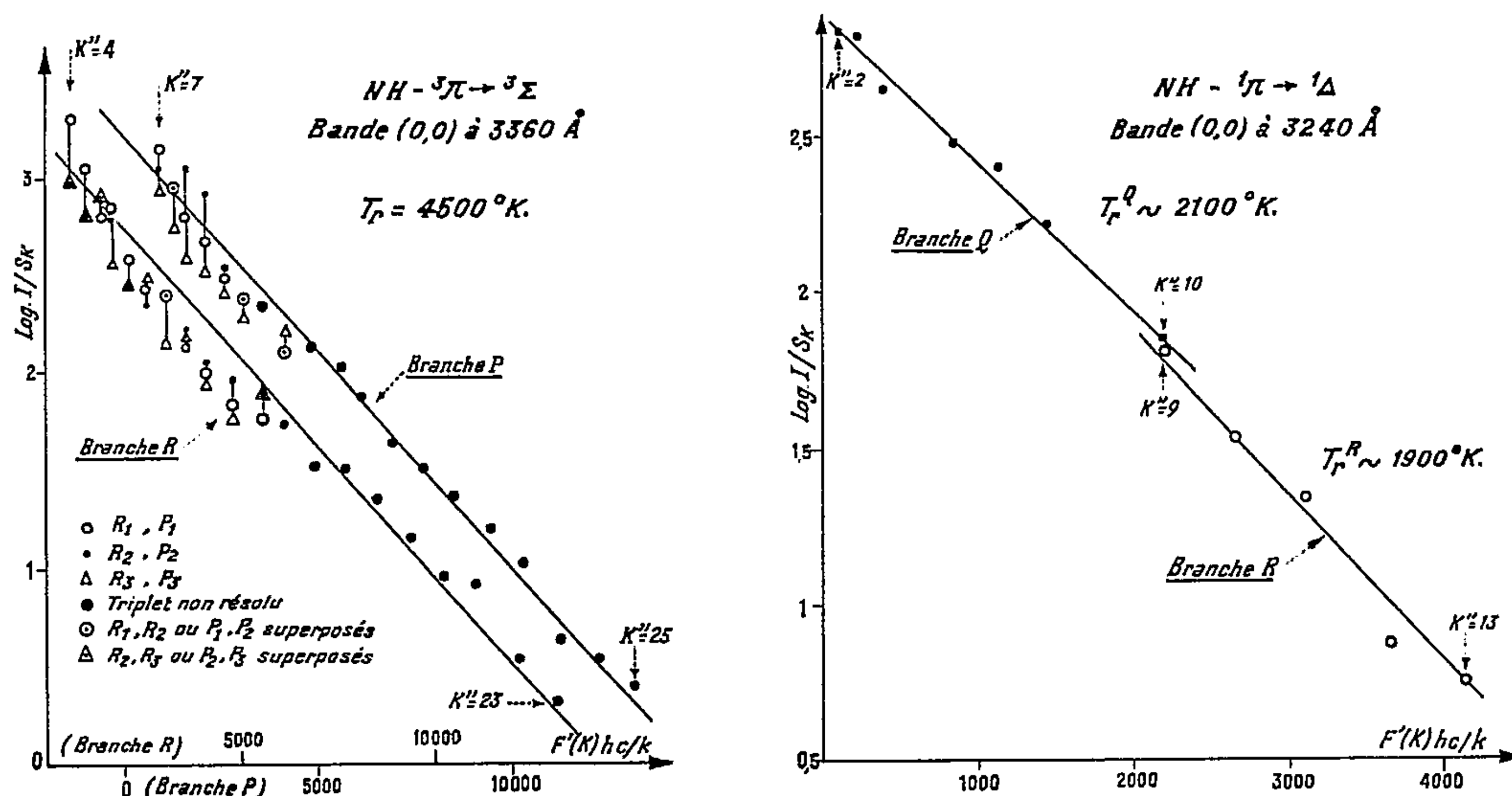
En raison de la règle de conservation du spin, le radical NH ($^1\Pi$) ne pouvait résulter du même mécanisme et il devenait possible de rattacher son origine à certaines réactions secondaires faisant intervenir l'hydrogène atomique.

Pour nos investigations, destinées à compléter ces premières observations par des mesures de températures de rotation, quelques modifications ont été apportées au dispositif expérimental déjà décrit en détails par l'un d'entre nous (2); en particulier, pour obtenir une flamme stable, l'alimentation en acide azothydrique a été assurée grâce à une réserve de 40 l de ce composé gazeux, remplie jusqu'à des pressions maximales de 20 cm Hg; cette réserve était reliée d'une part à la chambre à réaction par l'intermédiaire d'une vanne régulatrice et d'un débimètre étalonné, d'autre part à un générateur chimique ($3N_3Na + PO_4H_3$, R. P. cristallisable) autorisant son alimentation en cours de manipulation.

La zone la plus lumineuse d'une flamme $N_3H + 2\,(H_2$ partiellement dissocié), réalisée sous une pression totale de 1,5 mm Hg avec un débit ramené à la pression atmosphérique d'environ 2 l/mn a été utilisée.

Les mesures de températures ont été effectuées sur différentes branches des deux bandes (0,0) de NH ($^3\Pi - {}^3\Sigma$) à 3 360 Å et de NH ($^1\Pi - {}^1\Delta$) à 3 240 Å en utilisant pour B'_0 ($^3\Pi$) et B'_0 ($^1\Pi$) les données de Dixon (3) puis Dieke et Blue (4) respectivement. Ces bandes ont été enregistrées

sous une dispersion de 6 Å/mm, sur des plaques Kodak O*a*-O calibrées individuellement à l'aide d'un secteur logarithmique tournant à six échelons; un densitomètre Huet à lecture galvanométrique a été utilisé pour l'évaluation des densités optiques.



Les températures ont été ensuite déterminées par la méthode graphique ([5]) : si la population des différents niveaux de rotation considérés de NH est conforme à la loi de distribution de Maxwell-Boltzman, autrement dit si l'équilibre thermique est réalisé dans la flamme, l'intensité I d'une raie de rotation quelconque de NH peut être mise sous la forme

$$I = \text{Cte}.S_K\, e^{-F'(K)\frac{hc}{kT_r}},$$

en admettant que les probabilités de transition puissent être représentées d'une manière convenable par les facteurs S_K de Hönl et London ([6]) et en négligeant la variation de ν^4 (ν, nombre d'onde) à l'intérieur d'une même branche. La représentation de $\text{Log}\, I - \text{Log}\, S_K$ en fonction de $F'(K)\, hc/k$ doit alors donner une droite dont la pente égale à $-1/T_r$ permet de caractériser une température dite de rotation.

Cette représentation a été effectuée sur les diagrammes suivants pour les bandes de NH précédentes. Les distributions observées sont sensiblement linéaires pour le système singulet de NH mais présentent par contre pour le système triplet des écarts plus évidents à l'équilibre thermique. Les températures de rotation qu'on peut en déduire, varient d'autre part du simple au double pour les deux systèmes électroniques envisagés; à l'issue de quelques mesures de la température réelle de la flamme, effectuées à l'aide d'un couple thermoélectrique Pt-Pt, Rh, nous pensons en outre que $T_r\,(^1\Pi - {}^1\Delta)$ est beaucoup plus proche de cette température réelle que $T_r\,(^3\Pi - {}^3\Sigma)$.

A l'appui de ces données expérimentales, il apparaît indiscutablement que deux processus réactionnels d'origines très différentes participent dans la flamme atomique N_3H/H à la formation du radical NH; tandis que l'apparition de NH ($^1\Pi$) semble résulter d'une origine plus particulièrement thermique, celle de NH ($^3\Pi$) bénéficie sans aucun doute d'un effet de chimiluminescence très appréciable qui engendre une émission hors de toute proportion avec celle qui correspondrait à la température réelle de la flamme; selon toute vraisemblance, cet effet pourrait effectivement résulter d'un processus primaire et principal de simple décomposition chimiluminescente de la molécule N_3H, conforme à la relation (1) et entretenu, malgré une pression très inférieure à la pression limite inférieure d'autodécomposition ([2]), par l'apport thermique permanent dû à la recombinaison des atomes d'hydrogène au sein de la zone réactionnelle.

Il est à remarquer que ces nouvelles observations renforcent l'hypothèse, précédemment admise ([1]), ([2]), selon laquelle la molécule N_3H posséderait un état fondamental triplet; il semble qu'elles permettent également d'attribuer à l'effet de chimiluminescence dont nous venons de parler, la diminution très marquée de l'intensité des bandes (2,1) et (3,2) de NH triplet par rapport à celle des bandes correspondantes de ND dans les spectres de flamme atomique N_3H/H et N_3D/H respectivement ([2]).

Pour compléter ce programme de recherches, des mesures identiques de températures, effectuées sur la flamme de décomposition autoentretenue de l'acide azothydrique pur réalisée dans des conditions expérimentales convenables, sont actuellement en cours.

(*) Séance du 20 juin 1960.

([1]) G. PANNETIER, H. GUENEBAUT et A. G. GAYDON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 88.

([2]) H. GUENEBAUT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 962.

([3]) R. N. DIXON, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 1170.

([4]) G. H. DIEKE et I. W. BLUE, *Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 395.

([5]) A. G. GAYDON et H. G. WOLFHARD, *Flames, their structure, radiation and temperature*, 2e éd., Chapman and Hall, London, 1960.

([6]) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure I-Spectra of Diatomic Molecules*, 2e éd., Van Nostrand, New Yokr.

(*Faculté des Sciences Laboratoire de Chimie, X,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'existence d'un régime anormal dans l'allumage de certains propergols à acide nitrique.* Note (*) de M. **Michel L. J. Bernard**, présentée par M. Paul Pascal.

On sait que l'allumage correct d'une chambre de combustion à propergols liquides est conditionné en particulier par l'obtention d'un faible délai d'inflammation. La pression au moment de l'allumage est, toutes choses égales, fonction croissante de ce délai d'inflammation et des quantités de liquides présentes dans la chambre au moment de l'allumage. En général, on peut réaliser une mise en régime progressive de l'injection pour que la pression développée s'établisse ainsi dans la chambre sans à-coups.

C'est le cas par exemple du propergol acide nitrique + alcool furfurylique. Dans une chambre de combustion alimentée par ces propergols, d'un type dérivé de celui de Ladanyi [1] — dont un schéma est reproduit ci-dessous (*fig.* 1) — on réalise aisément des allumages tels que la pression

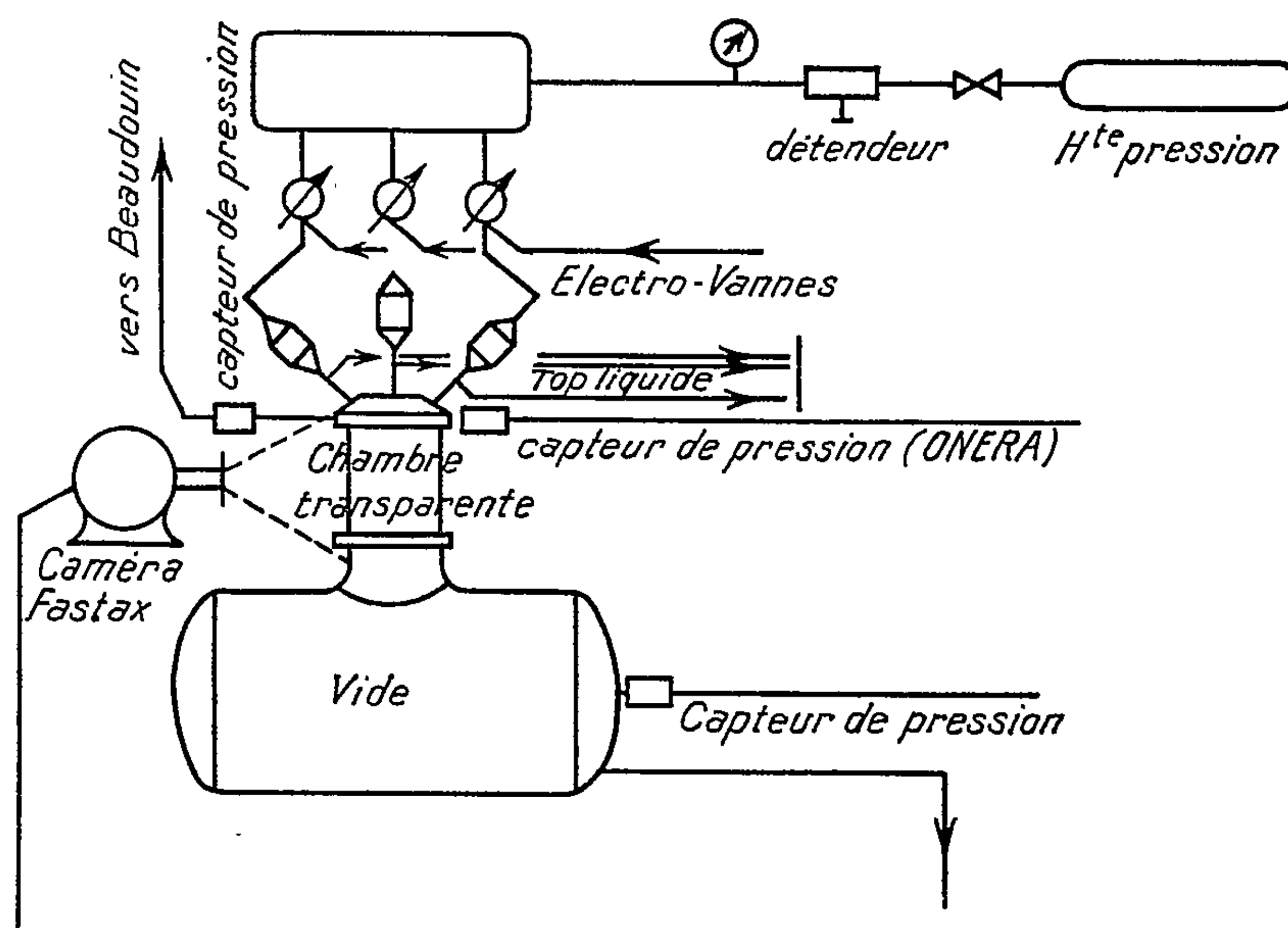


Fig. 1. — Dispositif d'étude de l'inflammation hypergolique.

de chambre évolue progressivement depuis 1 kg/cm² jusqu'à 25 kg/cm², valeur qui correspond au régime permanent, l'inflammation se produisant avec un délai de 15 à 25 ms après la rencontre des jets d'hypergols.

L'objet de cette Note est de rendre compte de l'existence d'un régime anormal d'allumage de certains combustibles hypergoliques avec l'acide nitrique, de mettre en évidence la nature du phénomène qui est à l'origine de cette perturbation, de préciser les conditions de sa formation et, par voie de conséquence, les moyens de la supprimer.

Lors de l'allumage de tels combustibles on enregistre des pressions d'intensité élevée, de l'ordre de 100 kg/cm², entraînant souvent l'explosion de la partie cylindrique de la chambre de combustion. Ces surpressions ne sont pas en rapport avec les quantités de liquides présentes, comme un calcul le montre aisément. Ces phénomènes se produisent avec certains composés azotés, hydrazines et amines, en particulier. Parmi les corps que nous avons étudiés, citons par ordre de sensibilité décroissante : éthylène diamine, diéthylaminoéthanol, hydrazine, triéthylamine, as-dimé-

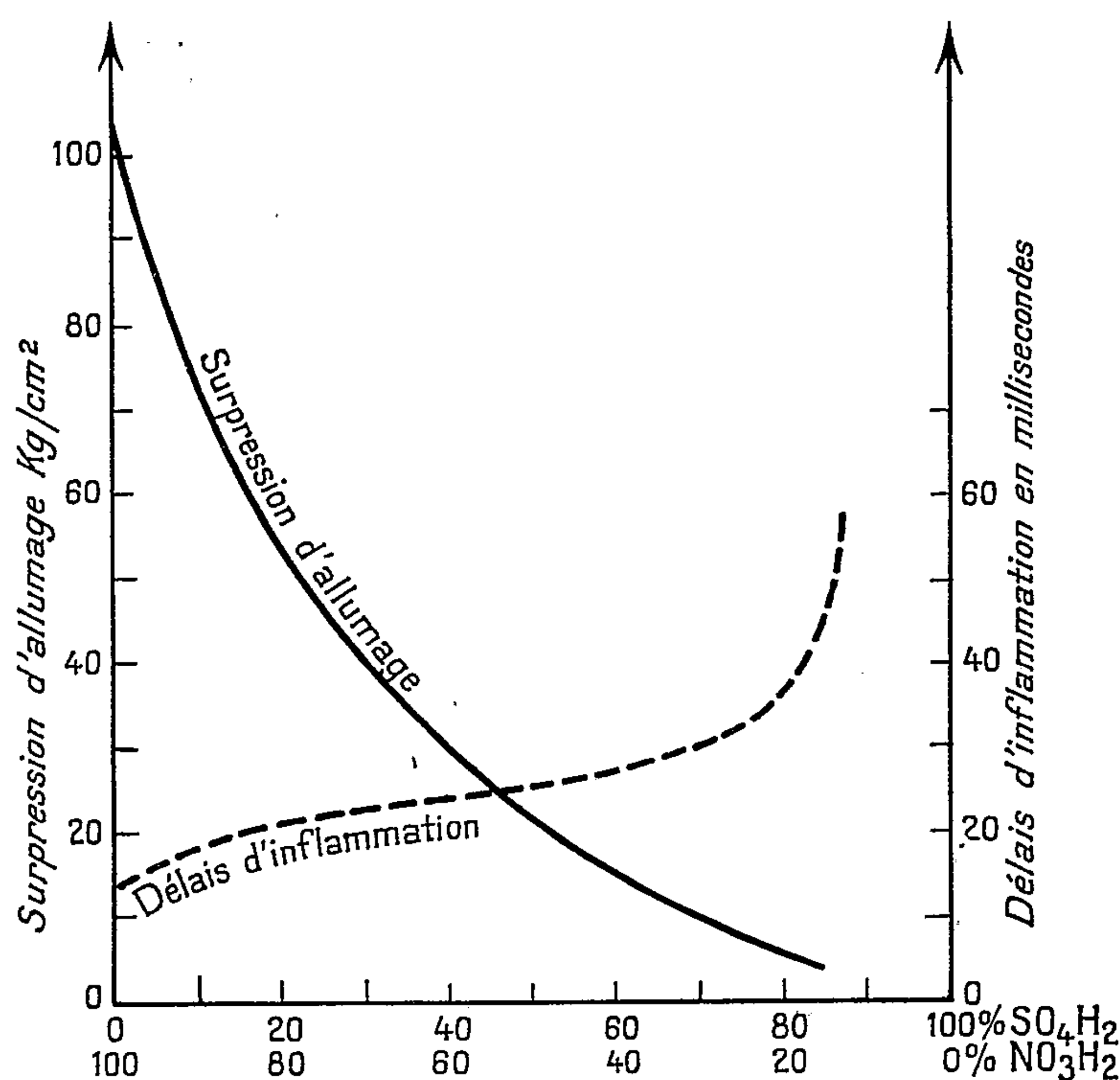
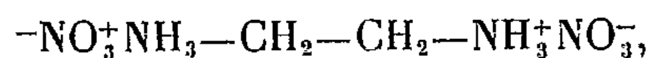


Fig. 2. — Caractéristiques d'allumage hypergolique de l'éthylène diamine avec différents mélanges sulfonitriques.

thylhydrazine. Dans le cas de l'éthylène diamine notamment, l'allumage s'accompagne de la formation d'une forte proportion de solides imbrûlés, récupérables lors des essais s'ensuivant de l'explosion de la chambre.

Nous avons reproduit la formation de ces composés intermédiaires en faisant réagir de façon ménagée l'acide nitrique et l'éthylène diamine. On obtient ainsi, avec un rendement élevé, un solide cristallisé qui a été identifié, d'une part, au dinitrate d'éthylène diamine



$$^{-}NO_3^{+}NH_3—CH_2—CH_2—NH_3^{+}NO_3^{-},$$

préparé par des méthodes classiques ([2]) et, d'autre part, à nos résidus de combustion. Les autres nitrates d'amines ou d'hydrazine étudiés se préparent de façon analogue. Ces corps ont été soumis à des tests d'explo-

sifs [3]. Ils présentent une sensibilité assez grande à l'amorce de fulminate de mercure, puisqu'ils ne détonent qu'avec une charge de 2 g. Leur sensibilité au choc est assez faible. Ils peuvent être comparés à ce point de vue, à des explosifs du type acide picrique, mélinite ou tolite [2]. Les brusques variations de pressions et de température auxquelles sont soumises ces substances formées transitoirement sont propres néanmoins à entraîner leur amorçage explosif ou détonant. En effet, on a pu estimer que lors de l'allumage « normal » dans la chambre de combustion expérimentée, la montée en pression se produisait à la vitesse de 18 $kg/cm^2/ms$ et la montée en température à la vitesse de 100° C/ms [4].

La formation de composés intermédiaires à décomposition explosive entre l'acide nitrique et certains combustibles hypergoliques rend compte ainsi de l'existence d'un régime d'allumage anormal caractérisé par de fortes surpressions de chambre. Les facteurs intrinsèques qui agissent sur ce phénomène sont principalement :

a. la vitesse de formation du sel considéré;

b. sa stabilité thermique;

c. sa sensibilité à la détonation.

Entre autres résultats, on a obtenu une vérification satisfaisante de cette hypothèse en étudiant l'allumage hypergolique de l'éthylène diamine avec différents mélanges sulfonitriques : par additions croissantes d'acide sulfurique à l'acide nitrique, on observe qu'à la réaction de nitratation de l'amine se substitue progressivement celle, également exothermique, de sulfatation : les délais d'inflammation varient peu, par contre les surpressions disparaissent rapidement (*fig.* 2). Corrélativement, on peut isoler des composés intermédiaires riches en sulfate d'éthylène diamine, composé stable thermiquement donc non susceptible d'une décomposition explosive.

Les études sont poursuivies du point de vue de la cinétique chimique.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) D. J. LADANYI, *A. R. S.*, Preprint, p. 225-255.

(2) A. LE ROUX, *Mémorial des Poudres*, 32, 1950.

(3) L. MÉDARD, *Mémorial des Poudres*, 33, 1951.

(4) S. J. JACOB, *A. R. S. Journal*, 30, 1960, p. 151.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Poitiers, Laboratoire de Chimie thermodynamique.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage par fluorescence de rayons X des terres cériques.* Note (*) de MM. **Charles Legrand**, **Jean Loriers**, Mme **Claudine Bouriannes** et Mlle **Jacqueline Poulain**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La méthode d'analyse par fluorescence de rayons X paraît bien appropriée au contrôle des séparations de terres rares par échanges d'ions. Pour les terres cériques : lanthane, praséodyme, néodyme, les déterminations peuvent s'effectuer sur leurs solutions; avec les mélanges ternaires, on obtient des courbes d'étalonnage linéaires.

Le contrôle de la séparation des terres rares par échange d'ions demande une méthode analytique rapide applicable de préférence aux solutions. Connaître leur titre donne la possibilité de fractionner à volonté les liqueurs issues des colonnes de résines échangeuses d'ions et de modifier au cours du travail le processus d'élution afin d'obtenir une pureté optimale et un bon rendement. Ce second point est important pour la conduite des opérations à grande échelle où l'on cherche à localiser dans les colonnes placées en série un élément du mélange initial pour le purifier ensuite plus complètement à l'aide de nouvelles colonnes placées en dérivation.

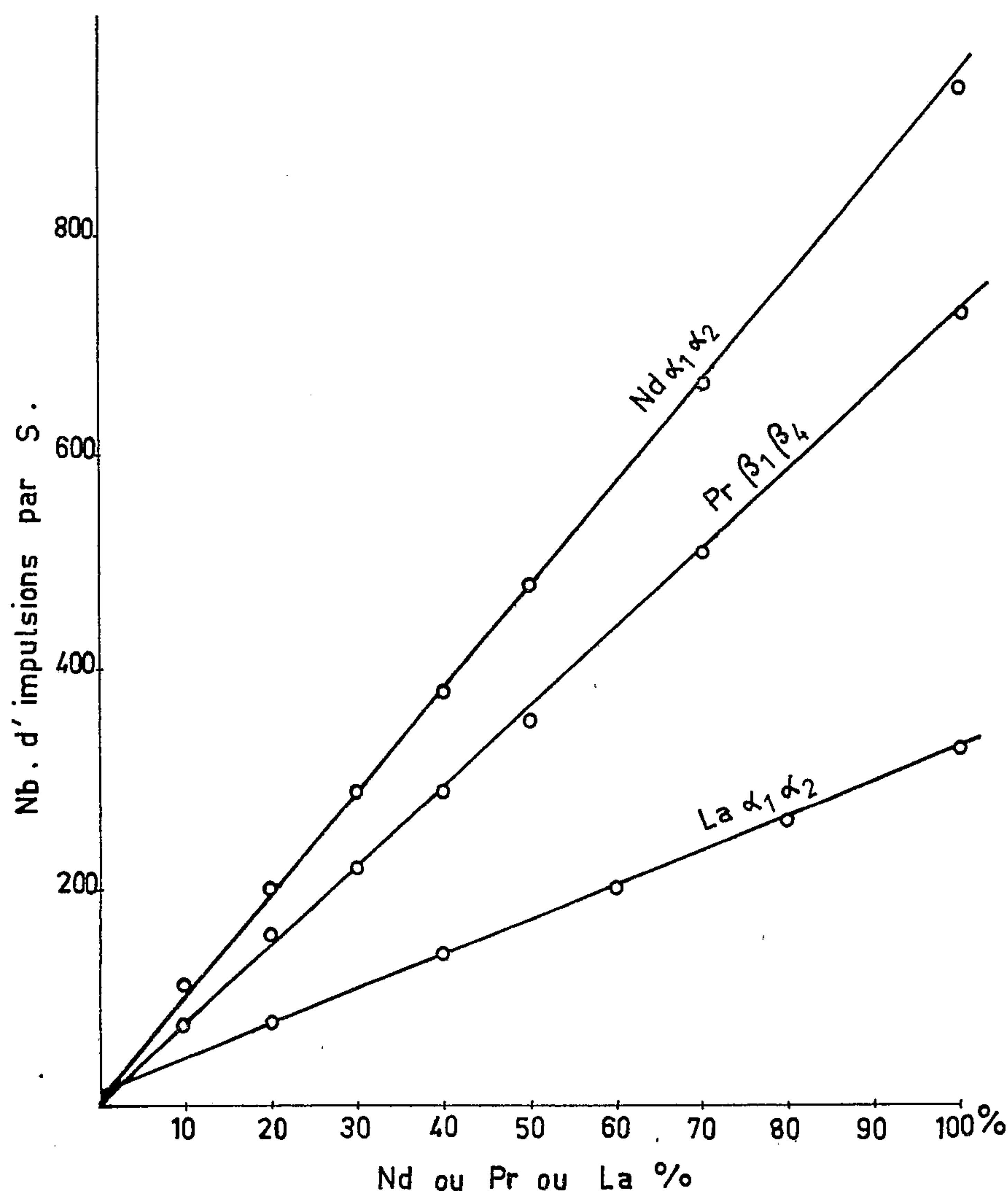
Notre travail a porté sur le dosage des terres cériques : lanthane, praséodyme, néodyme. Le cérium ne figure pas dans ces mélanges car il peut être séparé totalement, sans recourir aux échanges d'ions, par précipitation sélective après passage à la valence 4. La fluorescence des rayons X permet une estimation quantitative suffisamment précise et très rapide des éléments présents dans la solution et ne nécessite aucune opération chimique. L'emploi des solutions présente des avantages et des inconvénients. Ces derniers dérivent du fond continu de diffusion dont il faut tenir compte avec soin car il limite la précision et la sensibilité de la méthode. Mais, dans le cas proposé, les proportions relatives des divers éléments varient entre 0 et 100 % et la quantité totale de ces éléments, estimés à l'état de sesquioxydes, est de l'ordre de 10 g/l. 10 ml de solution sont seulement nécessaires alors que les colonnes ont des capacités de plusieurs dizaines de litres.

L'élimination des facteurs de granulométrie, d'homogénéité de l'échantillon, la possibilité de confectionner et conserver des étalons standards précis et reproductibles, constituent des avantages importants. Les faibles concentrations impliquent un éloignement réciproque des atomes actifs, dilués dans un milieu composé d'éléments légers (solutions nitriques), suffisamment grand pour que les interactions soient négligeables.

Le choix des raies de fluorescence à utiliser dans le cas des terres rares obéit à deux considérations : utiliser des raies L suffisamment intenses, puis éviter toute superposition même partielle de ces raies entre elles ou avec les raies du W ou autres raies étrangères provenant de l'appareillage.

L'emploi d'un cristal analyseur de fluorure de lithium allie une dispersion

suffisante à un bon pouvoir réflecteur. Les raies à retenir sont $L_{\alpha_1\alpha_2}$ et $L_{\beta_1\beta_4}$; il n'y a aucun intérêt à dissocier ces composantes très rapprochées dans le spectre; mais une étude préliminaire doit en faire connaître le profil avec précision.



L'observation des spectres révèle que pour les terres rares :

a. la raie L_{β_2} d'un élément de nombre atomique Z est très proche de la raie L_{β_3} de l'élément (Z + 1);

b. les raies $L_{\beta_1\beta_4}$ d'un élément Z sont très voisines de $L_{\alpha_1\alpha_2}$ de l'élément (Z + 3);

c. les raies $L_{\beta_1\beta_4}$ d'un élément Z sont parfois superposées à la raie L_{γ_1} de l'élément (Z — 4).

Pour les premières terres cériques : lanthane, praséodyme, néodyme, rien ne s'oppose au choix de $L_{\alpha_1\alpha_2}$ pour la lanthane, de $L_{\beta_1\beta_4}$ pour le praséodyme et de $L_{\alpha_1\alpha_2}$ pour le néodyme.

Nous avons d'abord vérifié la linéarité des courbes d'étalonnage obtenues avec chaque élément; puis les mélanges binaires La-Pr, La-Nd, Pr-Nd ont montré également des points qui s'alignent parfaitement. Enfin, nous avons réalisé des mélanges ternaires. Avec des variations de chaque constituant de 10 en 10 % le nombre total des mélanges standard s'élève à 36. Une quinzaine de mélanges ont servi à tracer les droites réunies sur la figure. Les points expérimentaux correspondent à des matrices de dilution très variées. Pour le lanthane, la droite ne passe pas tout à fait par l'origine, conséquence de la difficulté de la détermination du profil du fond de diffusion perturbé par la raie L_{β_1} ($n = 2$) du tungstène. La longueur d'onde 2,165 Å de L_{α_1} explique sa faible intensité. Une amélioration serait obtenue avec une excitation plus intense. Le samarium présent en petite quantité peut être estimé au moyen de sa raie $L_{\beta_1\beta_1}$ qui ne peut être gênée que par la raie $L_{\alpha_1\alpha_2}$ du terbium, élément pratiquement absent des colonnes à ce stade des séparations. La précision peut atteindre 1 % en valeur absolue.

La méthode de fluorescence X permet donc le dosage quasi simultané des trois terres cériques : lanthane, praséodyme, néodyme, alors qu'il est habituellement nécessaire de doser le premier par spectrométrie de flamme et les deux autres par spectrophotométrie d'absorption, méthodes d'application laborieuse qui demandent la préparation de solutions de concentrations déterminées.

Nous nous proposons de poursuivre la mise au point de cette méthode pour les autres éléments de la série des terres rares.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S., Laboratoire des Rayons X du C. N. R. S.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de ferrites par oxydation anodique d'alliages en milieu aqueux.* Note de MM. **Hubert Forestier** et **Jean-Camille Petit**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les propriétés magnétiques des ferrites dépendant dans une large mesure de leur mode de préparation, nous avons tenté de les obtenir dès la température ambiante. Nous avons réussi à préparer la magnétite, et les ferrites de nickel, de cobalt et de manganèse par oxydation anodique du fer et des alliages Fe-Ni, Fe-Co et Fe-Mn, en milieu neutre.

Il existe de nombreuses méthodes de préparation des ferrites à haute température [1], [2], [3], mais on peut également les obtenir à température plus basse. H. Forestier et J. Longuet ont montré qu'on pouvait obtenir certains d'entre eux en milieu aqueux, à des températures comprises entre 70 et 100° C [4].

Il était intéressant de chercher à obtenir des ferrites à la température ambiante par une voie nouvelle par oxydation anodique du fer et de ses alliages, en milieu aqueux.

Nous avons préparé des ferrites par oxydation anodique d'alliages à la température ambiante, dans une solution de chlorure de sodium N/10 de pH 7. Le fer ou l'alliage sont utilisés comme anode, une feuille de platine comme cathode. Après quelques heures d'électrolyse sous une densité de courant de 0,015 A/cm² et une différence de potentiel de 10 V, nous obtenons des dépôts ferromagnétiques que nous filtrons, lavons et séchons, sous vide, en présence de P_2O_5. Nous avons oxydé ainsi : du fer « Armco », un alliage Fe-Ni, à 33 % de nickel, un alliage Fe-Co à 36 % de cobalt et un alliage Fe-Mn à 33 % de manganèse. Les produits obtenus ont été étudiés par deux méthodes :

1° *Diffraction des rayons X.* — Nos clichés (*fig.* 1) ont été effectués à l'aide d'une chambre multiple de Wolff [5], associée à un monochromateur

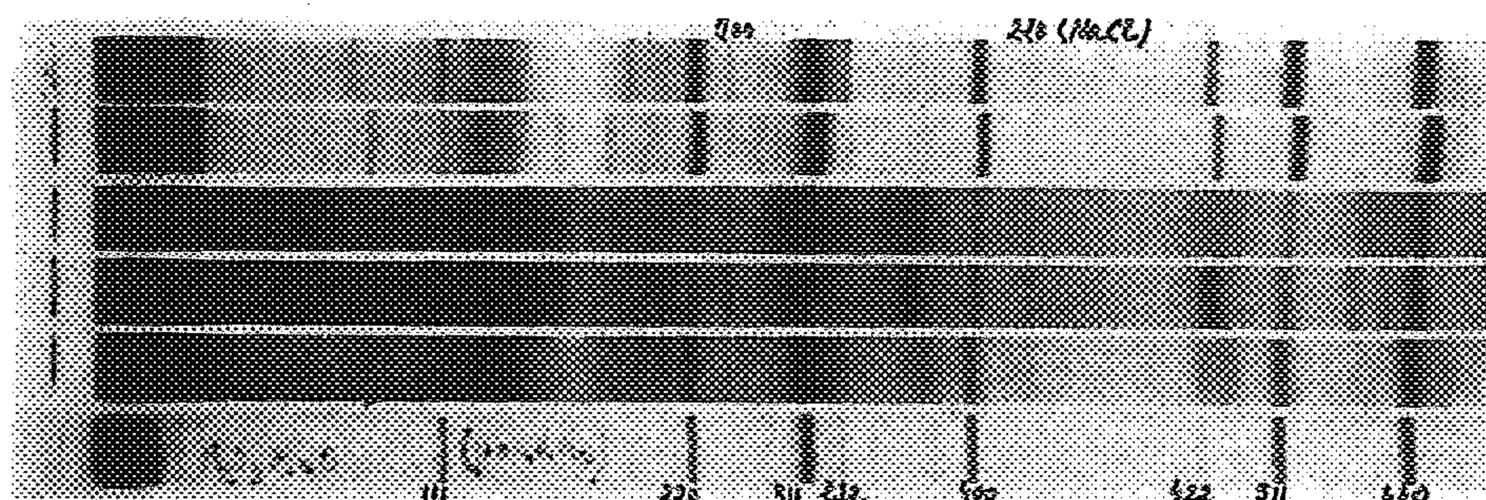


Fig. 1.

(*a*) produit d'oxydation anodique du fer; (*b*) id. recuit à 300°; (*c*) id. Fe-Ni; (*d*) id. Fe-Co; (*e*) id. Fe-Mn; (*f*) ferrite de manganèse recuit à 1200° C.

Guinier (rayonnement K_α du fer). Les diagrammes présentent les raies caractéristiques d'une structure du type spinelle. Les mailles correspondent respectivement à celles des ferrites préparés à haute température. Dans le cas de l'oxydation anodique de l'alliage Fe-Co, on observe des raies supplémentaires qui correspondent à un hydroxyde. Pour l'alliage Fe-Mn, on observe à côté du ferrite la présence d'un hydrate du type δ-FeOOH, mis en évidence par quatre raies analogues à celles que W. Feitknecht avait déjà signalées ([6]).

L'analyse chimique montre que ces ferrites correspondent à la composition équimoléculaire Fe_2O_3, MO.

2° *Analyse thermomagnétique* (*fig.* 2). — L'analyse thermomagnétique a été faite en ampoule scellée sous vide. Nous avons obtenu respectivement

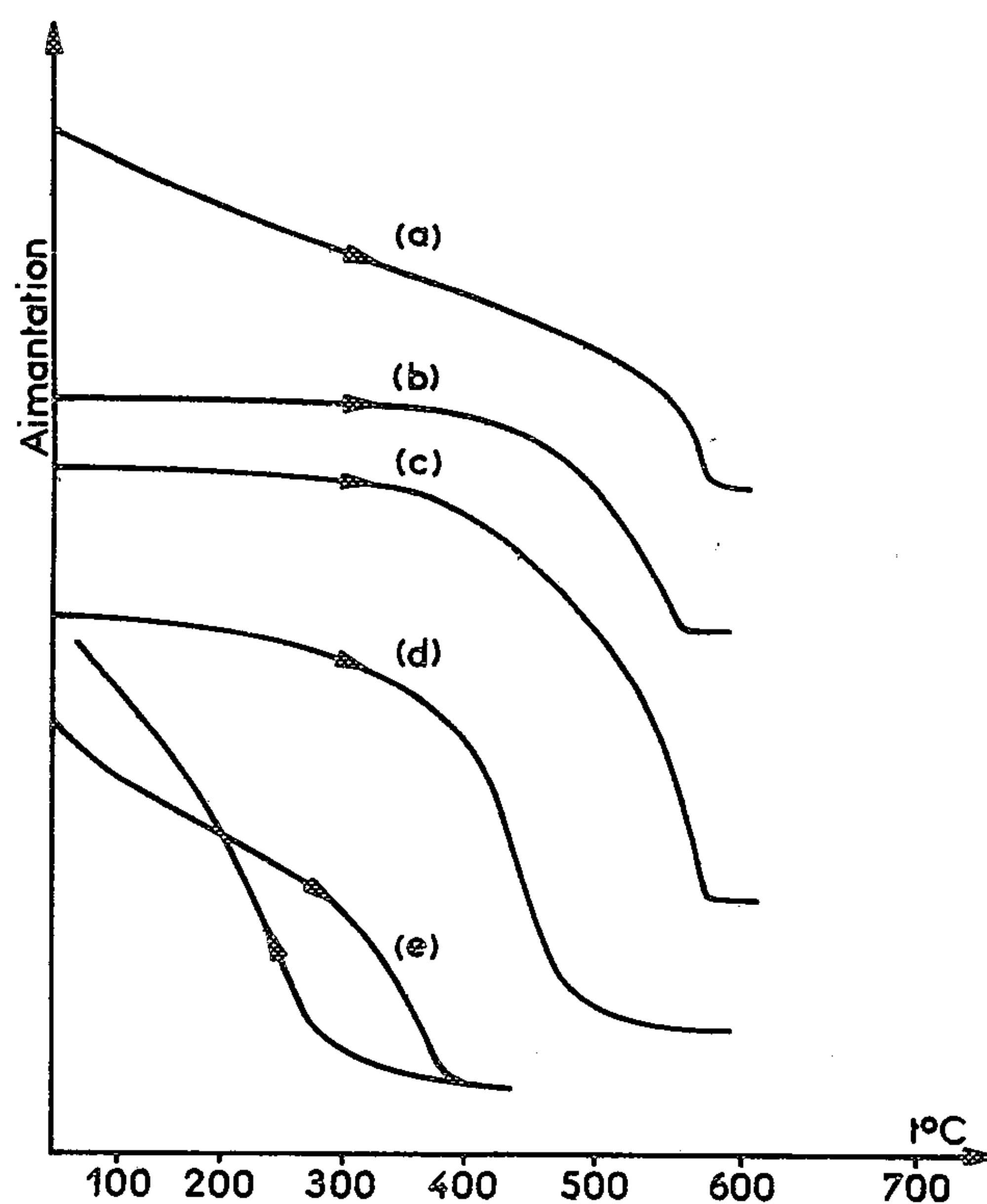


Fig. 2.

(*a*) produit d'oxydation anodique du fer; (*b*) id. recuit à 300° C; (*c*) Fe-Ni; (*d*) Fe-Co; (*e*) Fe-Mn.

un point de Curie à 575° C pour le produit d'oxydation de l'anode en fer pur (*a*), à 590° C pour l'alliage Fe-Ni (*c*), à 520° C pour l'alliage Fe-Co (*d*) et à 300° C pour l'alliage Fe-Mn (*e*). Ces températures correspondent, respectivement, aux points de Curie de la magnétite, du ferrite de nickel, du ferrite de cobalt et du ferrite de manganèse.

La courbe (*b*) représente l'analyse thermomagnétique du sesquioxyde

de fer cubique obtenu par oxydation à l'air à 300° C de la magnétite préparée par oxydation anodique ($a = 8,345$, $c/a = 3$).

On remarque, d'autre part, que la courbe (*e*) n'est pas réversible. Le point de Curie est plus élevé à l'aller qu'au retour (300°). Toutefois, en effectuant un deuxième cycle avec le même échantillon, le point de Curie est réversible à 300°. Ce phénomène que nous n'avons pu expliquer a été déjà observé avec le ferrite de manganèse obtenu dans l'eau à l'ébullition.

D'une manière générale, les ferrites obtenus se présentent sous la forme de cristaux dont la dimension peut atteindre un micron. Ces résultats mettent bien en évidence la préparation des ferrites de fer, de nickel, de cobalt et de manganèse à la température ambiante, par oxydation anodique des alliages correspondants. Ils ouvrent la voie à une nouvelle méthode d'obtention directe d'oxydes mixtes tels que les ferrites dès la température ambiante.

Cette étude effectuée dans des conditions différentes de pH et de densité de courant sera développée dans des publications ultérieures.

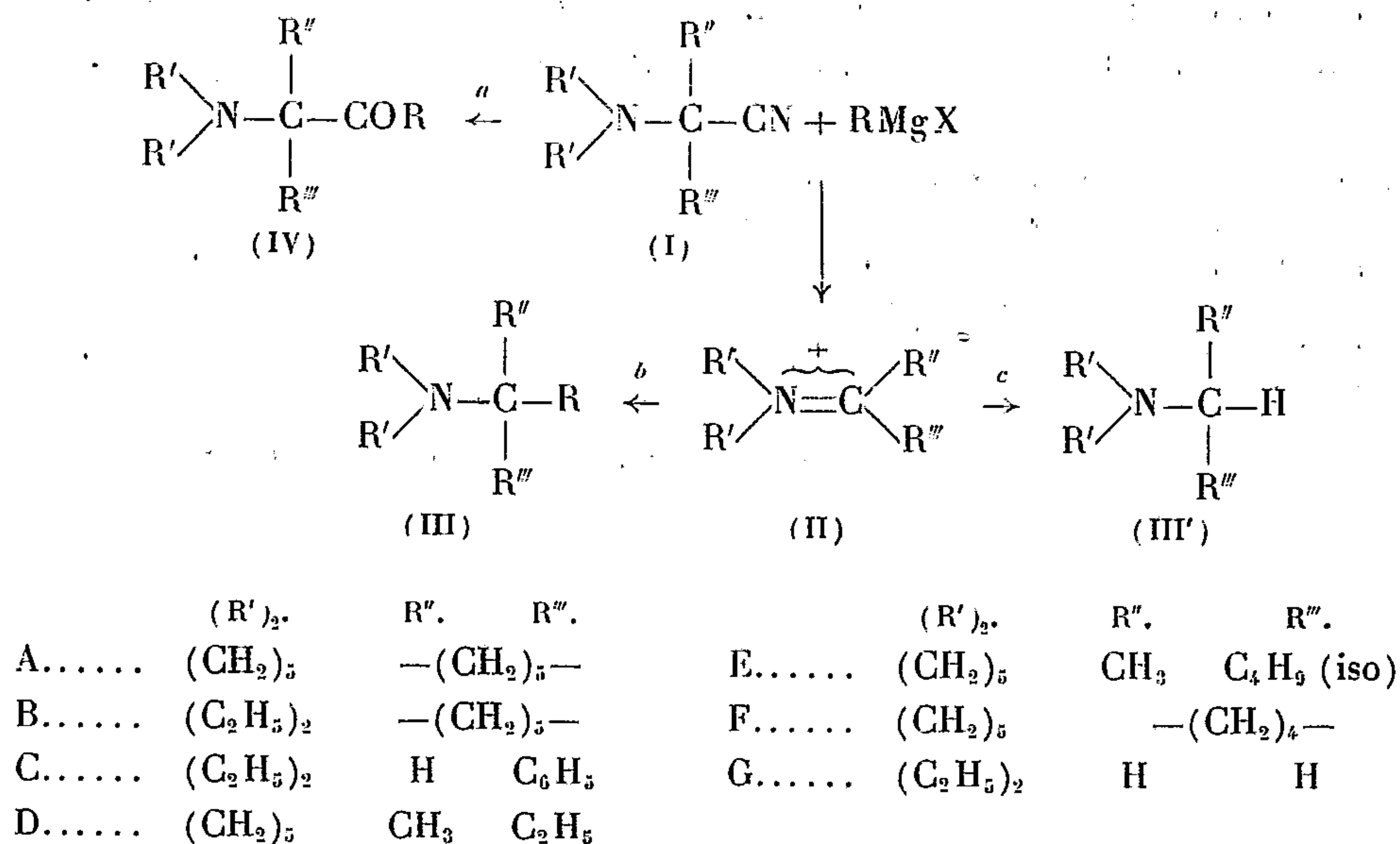
(1) H. FORESTIER, *Thèse*, Paris, 1928.
(2) G. ECONOMOS, *J. Amer. Cer. Soc.*, 38, 1955, p. 241-244.
(3) CH. DEPORTES, *Thèse*, Grenoble, 1958.
(4) Mlle J. LONGUET, *Thèse*, Strasbourg, 1943.
(5) P. M. WOLFF, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 207-211.
(6) W. FEITKNECHT, *Z. Electrochemie*, 63, 1959, p. 34-43.

(*Faculté des Sciences de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénolyse des α-aminonitriles par action des organomagnésiens secondaires et tertiaires.* Note (*) de MM. **Jean Sansoulet**, **Christian Tackx** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action des organomagnésiens encombrants les α-aminonitriles peuvent donner des réactions nouvelles : coupure hydrogénolytique du CN quand le C_α est secondaire ou tertiaire, dimérisation quand le C_α est primaire.

L'étude de la compétition entre les deux réactions *a* et *b* ayant lieu entre les α-aminonitriles (I) et les organomagnésiens, a fait admettre à l'un de nous que la réaction de coupure *b* s'effectue par l'intermédiaire d'un ion immonium (II) ([1]), ([2]).



	(R')₂.	R''.	R'''.
A......	$(CH_2)_5$	$-(CH_2)_5-$	
B......	$(C_2H_5)_2$	$-(CH_2)_5-$	
C......	$(C_2H_5)_2$	H	C_6H_5
D......	$(CH_2)_5$	CH_3	C_2H_5
E......	$(CH_2)_5$	CH_3	C_4H_9 (iso)
F......	$(CH_2)_5$	$-(CH_2)_4-$	
G......	$(C_2H_5)_2$	H	H

Partant de cette hypothèse, il nous a semblé intéressant de poursuivre cette étude en employant des organomagnésiens encombrants, tels que le chlorure de cyclohexyl et le chlorure de *t*-butylmagnésium. Nous avons choisi ces réactifs, car il est bien connu qu'ils réduisent souvent les composés carbonylés. Or, l'analogie entre la réactivité des ions immonium et celle des cétones et des aldéhydes est déjà établie ([3]); on pouvait s'attendre par conséquent à ce que les ions immonium, s'ils se forment intermédiairement, soient également réduits. Le résultat global de la réaction peut donc être l'hydrogénolyse du CN (réaction *c*).

Nos résultats confirment ces prévisions, et montrent que l'hydrogénolyse peut avoir lieu avec les α-aminonitriles de structure variée ([4]) :

L'hydrogénolyse est exclusive aussi bien par action de $C_6H_{11}MgCl$ que par celle de *t*-BuMgCl avec les composés (I-A) et (I-B). Par contre, elle

accompagne seulement la réaction de substitution *b* quand on fait agir $C_6H_{11}MgCl$ sur (I-C).

Cependant nous avons constaté au cours de ce travail que l'action de ces réactifs ne transforme pas toujours les α-aminonitriles en produits (III) ou (III').

En effet, divers α-aminonitriles (I-D, E, F), après une réaction fortement exothermique avec le réactif de Grignard, forment un complexe insoluble dont la décomposition conduit principalement à l'aminonitrile initial, mélangé à l'énamine correspondante et à ses produits d'hydrolyse [5]. Ce comportement de ces aminonitriles ne doit pas être attribué à l'encombrement du réactif de Grignard, mais surtout à leur propre structure. Ceci découle de la différence considérable entre le comportement du (N-pipéridino)-1 cyano-1 cyclohexane (I-A) et celui dn (N-pipéridino)-1 cyano-1 cyclopentane (I-F) : ce dernier ne donne aucun produit de réaction du type (III) même avec C_6H_5MgBr, quel que soit le solvant (éther, tétrahydrofurane, anisole) et la température de la réaction (0 à 100°).

De plus, l'α-aminonitrile ayant un C_α primaire (I-G) ne subit pas non plus les réactions *b* ou *c*. L'action de $C_6H_{11}MgCl$ conduit à une cétone (IV) par la réaction de Blaise *a*, accompagnée d'un dimère de l'α-aminonitrile de départ, tandis que le *t*-BuMgCl engendre uniquement le dimère. Cette réaction qui est due à l'acidité des hydrogènes dn C_α est connue depuis longtemps pour les nitriles non substitués [6].

Si la réaction d'hydrogénolyse cadre bien avec la formation intermédiaire d'un ion immonium, elle ne la démontre pas avec certitude. Le fait que les réactions *b* et *c* sont connues également pour certains α-aminoéthers [7] permet d'envisager l'étude de leur compétition dans le cas des pseudo-bases diverses $\rangle N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Y$. Si en changeant Y (OR, CN, etc.) on ne modifie pas la proportion des produits finaux, cela signifiera que la réaction s'effectue avec une dissociation préalable, et par conséquent avec formation de l'ion immonium [8].

Partie expérimentale. — L'aminonitrile (1 mol) dissous dans l'éther, est versé dans la solution éthérée de l'organomagnésien (1,5 mol) refroidie à 0°. Après un repos de 24 h, le mélange réactionnel est décomposé et les produits aminés purifiés comme d'habitude. Les α-aminonitriles et leurs produits d'hydrogénolyse ont été déjà décrits [2]. Les nouveaux produits sont : III-C ($R = C_6H_{11}$) $É_{1,8}$ 140°; n_D^{25} 1,5169. P. M. trouvé par acidimétrie ($HClO_4$ dans CH_3COOH) : 248; calculé pour $C_{17}H_{27}N$: 245,4. IV-G ($R = C_6H_{11}$); $É_{0,4}$ 100°; n_D^{25} 1,4628; P. M. trouvé par acidimétrie ($HClO_4$ dans CH_3COOH) : 200, calculé pour $C_{12}H_{23}NO$: 197,3. *Dimère :* $É_1$ 135°; n_D^{25} 1,4912; P. M. trouvé par cryoscopie dans le benzène 214,9, calculé pour $C_{12}H_{24}N_4$: 224,3. *Dichlorhydrate :* F 190° (bloc) Cl % trouvé 23,82; calculé pour $C_{12}H_{24}N_4$, 2 HCl : 23,85.

(1) Il est probable que même si, dans certains cas, l'ion immonium intermédiaire ne se forme pas, l'état de transition de la formation des produits du type (III) doit ressembler à un tel ion.

(2) Z. WELVART, *Thèse*, Paris, 1956; *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1870.

(3) N. J. LEONARD et A. S. HAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1984.

(4) Dans un travail qui vient de paraître, H. M. Taylor et C. R. Hauser (*J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1960) montrent que les α-aminonitriles α-phénylés subissent également l'hydrogénolyse par action de *i*-PrMgBr et *t*-BuMgCl.

(5) Nous n'avons pas déterminé exactement le mode de formation de l'énamine et de ses produits d'hydrolyse. Ces produits peuvent se former après la réaction lors de la séparation des produits aminés par un acide aqueux. Mais l'énamine peut se former aussi au cours de la réaction de l'aminonitrile avec le réactif de Grignard. Cette dernière voie serait en accord avec la formation intermédiaire des ions immonium, car il est connu que ces derniers, par action des réactifs de Grignard, conduisent souvent aux énamines (3).

(6) P. BRUYLANTS, *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, 46, 1926, p. 108.

(7) A. T. STEWART et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1098.

(8) D'ailleurs, dans certains cas, il est même possible d'isoler les ions immonium à l'état de perchlorate et de comparer ainsi leur réactivité avec celle des pseudobases correspondantes.

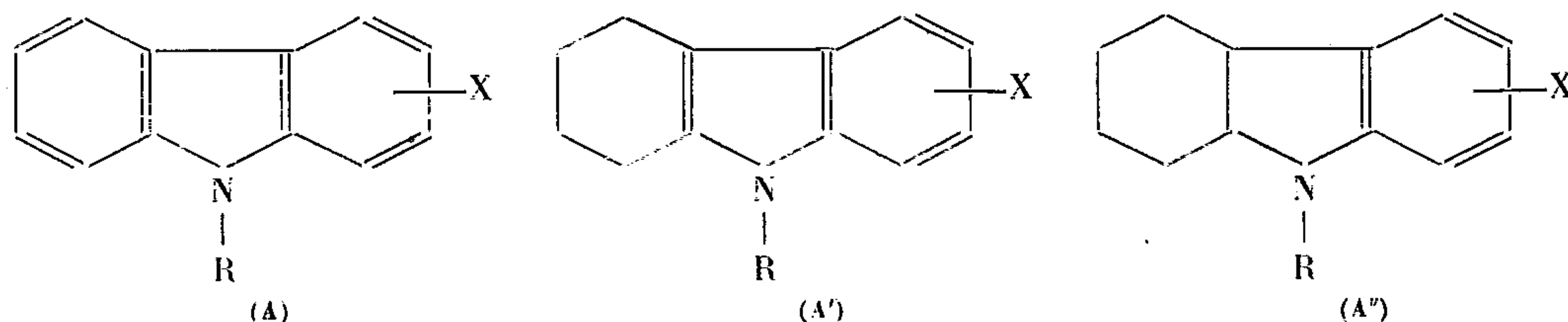
(*Laboratoire du C. N. R. S.*,
25, *boulevard Saint-Jacques, Paris*, 14e.)

(*) Séance du 20 juin 1960.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen des N-acylcarbazoles et de leurs dérivés hydrogénés.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Tandis que la N-acylation des carbazole et hexahydrocarbazole produit, comme pour les arylamines, un effet hypsochrome, celle du tétrahydrocarbazole et des C-alcoyl-indoles se traduit, comme pour certains hétérocycles azotés, par un effet bathochrome, en accord avec les différences dans le comportement de ces substances envers la N-acylation.

Au cours de recherches chimiques et physiques systématiques sur les composés hétérocycliques et leurs dérivés hydrogénés, j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des composés carbazoliques du type (A) et de leurs dérivés hydrogénés (A') et (A'')



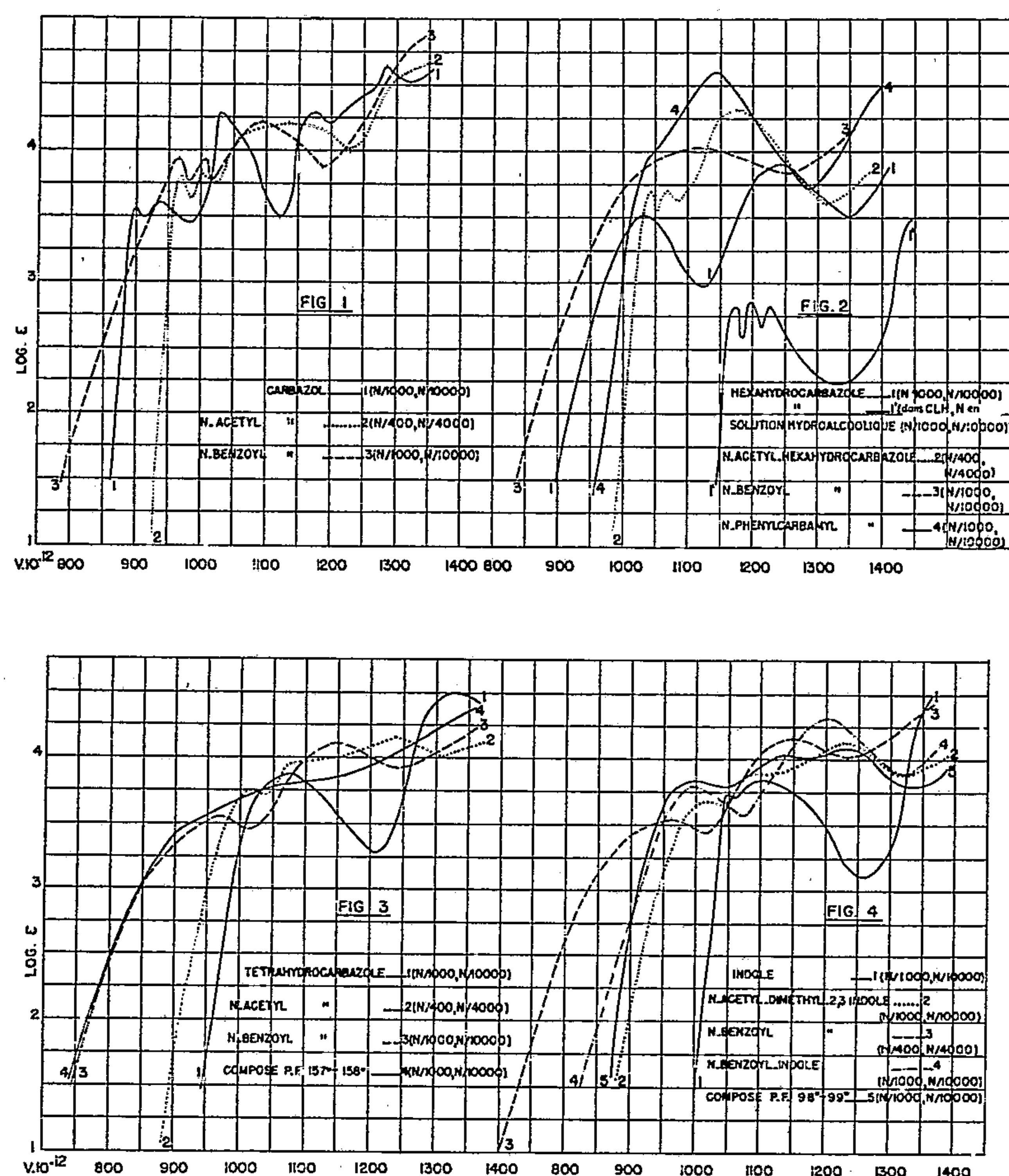
(où X = H, alcoyle, aryle, COR, COOR, NO_2, SO_3H, OH, SH, NH_2, NH.OH, NH.NH_2 et les dérivés fonctionnels de ces groupements; R = H, alcoyle, aryle, acyle).

La présente Note contient quelques résultats concernant l'absorption (1) des composés suivants (X = H; R = H, CH_3.CO, C_6H_5.CO) : *carbazole* et ses dérivés N-*acétylé* [F 79°; aig. (2) dans l'éther] et N-*benzoylé* (F 99°; aig. dans l'éther), *tétrahydrocarbazole* et ses dérivés N-*acétylé* (F 78°; prismes dans l'éther) et N-*benzoylé* (F 87°; aig. dans le CH_3OH), *hexahydrocarbazole* (3) (F 97°; aig. dans l'éther + éther de pétrole) et ses dérivés N-*acétylé* (F 101°; aig. dans l'éther + éther de pétrole), N-*benzoylé* (F 107°; aig. dans l'éther + éther de pétrole) et N-*phénylcarbamylé* (F 190°; aig. dans l'alcool) ainsi que l'absorption de : *indole*, N-*benzoyl-indole* (F 69° prismes dans l'éther + éther de pétrole) et *diméthyl*-2.3 *indole* et ses dérivés N-*acétylé* (F 75°; aig. dans l'éther+éther de pétrole) et N-*benzoylé* (F 103°; feuillets verdâtres dans le CH_3OH).

Les N-acylcarbazoles et N-acyl-hexahydrocarbazoles ont été obtenus suivant les méthodes habituelles de la N-acylation de la diphénylamine et de l'aniline (Rdt quantitatif).

Les dérivés N-acylés du tétrahydrocarbazole, comme ceux de l'indole et du diméthyl-2.3 indole, ont été préparés, par suite de la plus grande labilité du noyau pyrrolique dans ces composés que dans le carbazole, entre autres méthodes (4), suivant le procédé classique, en faisant agir l'acétate d'éthyle et le benzoate d'éthyle (ainsi que le Cl.CO.C_6H_5 dans

le cas du tétrahydrocarbazole) sur les azotomagnésiens de ces substances (Rdt>80%). En plus, il est à noter que, à cause de la labilité du noyau pyrrolique de ces composés, on peut, suivant les conditions expérimentales, obtenir, au lieu des dérivés N-acylés, des dérivés C-acylés et C- et N-diacylés. Ainsi, on peut obtenir, à côté des N-acyldérivés, par action de l'acétate d'éthyle sur le magnésylindole un diacétylindole (F 88-89°; prismes dans



l'éther + éther de pétrole), probablement le diacétyl-1.3 indole, et par action du chlorure de benzoyle sur le tétrahydrocarbazole un dibenzoyltétrahydrocarbazole (F 157-158°; prismes dans l'éther), probablement le dérivé N-benzoylé du benzoyl-11 tétrahydro-2.3.4.11 carbazole [1].

L'examen des courbes d'absorption de ces substances montre que :

1° Le spectre d'absorption du carbazole (*fig.* 1) se compose de trois systèmes de bandes A ($\nu.10^{-12}\sim900$), B ($\nu.10^{-12}\sim1\,030$) et C ($\nu.10^{-12}\sim1\,250$), en accord avec ce qu'on pourrait prévoir d'après les relations spectrales entre les composés iso- et hétéro-cycliques d'une part, et d'après celles entre la diphénylamine et ses dérivés hétérocycliques (acridine, etc.) d'autre part; la fréquence du maximum de la bande B du carbazole est

voisine de celle du maximum de la bande principale de la diphénylamine. La structure des spectres du tétrahydrocarbazole (*fig.* 3) et de l'hexahydrocarbazole (*fig.* 2) est respectivement identique à celle de l'indole (*fig.* 4) et de l'aniline. Étant donné les relations spectrales entre l'indole et l'aniline (5), on peut, dans une certaine mesure, admettre que le tétrahydro- et l'hexahydro-carbazole possèdent une structure spectrale fondamentale voisine.

2° Les principales relations spectrales qualitatives entre le carbazole et l'hexahydrocarbazole et leurs dérivés N-acylés se rapprochent de celles constatées entre l'aniline et ses dérivés N-acylés correspondants (effet hypsochrome de la N-acétylation, etc.) (*fig.* 1 et 2). Il est à noter que les absorptions de l'hexahydrocarbazole et de ses dérivés N-acylés sont voisines de celles de l'aniline et de ses dérivés N-acylés correspondants, contrairement à ce qu'on pourrait prévoir d'après l'effet spectral de la N-acylation des N-alcoylanilines orthosubstituées (absence d' « effet stérique »).

3° Mais, les principales relations spectrales qualitatives entre le tétrahydrocarbazole, l'indole et le diméthyl-2.3 indole et de leurs dérivés N-acylés sont très différentes et, dans une certaine mesure, contraires à celles constatées pour les arylamines et leurs dérivés N-acylés (*fig.* 3 et 4). Ainsi la N-acylation de ces composés indoliques produit un déplacement des principales bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome, etc.), en accord avec ce qu'on constate pour la N-acylation d'autres hétérocycles azotés. Notons que l'absorption du tétrahydrocarbazole et du diméthyl-2.3 indole (6) sont, comme il était à prévoir, très voisines; il en est de même pour leurs dérivés N-acylés correspondants.

4° L'absorption des carbazole, tétrahydrocarbazole et indole (et C-alcoylindoles) dans l'alcool chlorhydrique aqueux (N-5 N) est, comme il était à pressentir, sensiblement identique à celle dans l'alcool à 95 %, contrairement à ce qu'on observe pour l'hexahydrocarbazole (*fig.* 4). Le comportement spectral de cette dernière substance en fonction du pH du milieu est identique à celui de l'aniline.

Enfin, il est à remarquer qu'à la différence des effets spectraux de la N-acylation des substances étudiées ici correspond une différence de leur comportement envers la N-acylation.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et dans le cyclohexane. Les absorptions dans ces deux solvants étant voisines je ne donne, dans la présente Note, que celles dans l'alcool à 95 %.

(2) Toutes les substances étudiées ici sont incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(3) Cis-hexahydrocarbazole suivant W. H. Perkin et coll., *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2676.

(4) L'étude extensive de ces méthodes et de la structure des composés obtenus sera exposée dans un Mémoire ultérieur.

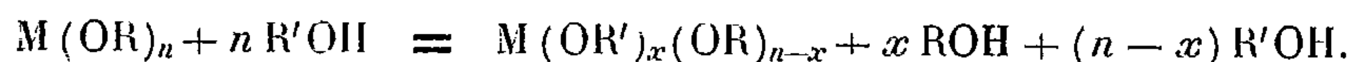
(5) *Praktika* de l'Académie d'Athènes, 1940, p. 462.

(6) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 569.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcoolyse des alcoxydes de l'étain, du titane et de l'antimoine.* Note (*) de MM. **Antonin Deluzarche**, **Lucien Golder** et **Jean-Claude Maire**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre des travaux effectués, au laboratoire de Chimie organique appliquée de l'Institut de Chimie de Strasbourg, dans le domaine des alcoxydes métalliques, il nous a paru intéressant d'approfondir l'étude de la réaction d'alcoolyse, qui avait été largement utilisée dans un but préparatif.

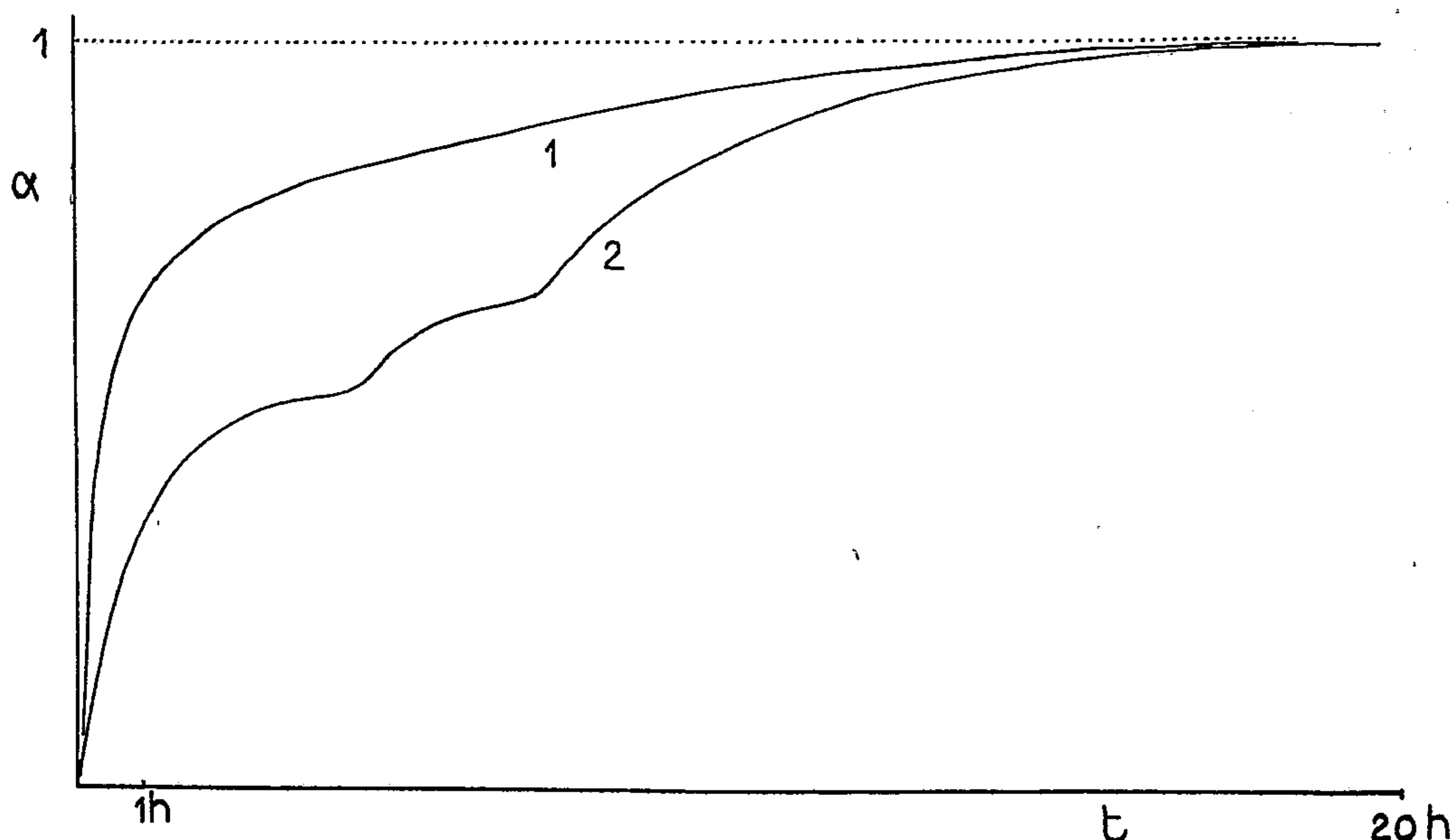
Notre attention s'est portée sur les alcoxydes du titane obtenus par Deluzarche [1], de l'étain obtenus par Maire [3], et de l'antimoine, dont la plupart étaient connus depuis les travaux d'Arbuzov [2]. Nous nous sommes proposés d'étudier la réaction d'alcoolyse de ces trois types d'alcoxydes, par les mêmes alcools et dans des conditions analogues, dans le but de voir s'il était possible de mettre en évidence la formation de produits intermédiaires, suivant des réactions du type :



$$M(OR)_n + n\,R'OH = M(OR')_x(OR)_{n-x} + x\,ROH + (n-x)\,R'OH.$$

Où x pourrait dépendre des conditions de la réaction : proportions, température, et éventuellement catalyseur.

Les produits de départ étaient : l'orthotitanate d'éthyle, l'orthostannate d'éthyle sous forme de dialcoolate, et l'orthoantimonite d'éthyle. Nous avons étudié l'alcoolyse par le *n*-hexanol, le cyclohexanol et le phénol.



Degré d'avancement, en fonction du temps, de l'alcoolyse de Sb (O Et)$_3$ par le cyclohexanol à 140° (1) et à 120, 130, puis 140° C (2).

Tous ces produits ont des températures d'ébullition suffisamment élevées pour que l'élimination de l'alcool éthylique libéré soit facile. On peut suivre l'avancement de la réaction en recueillant l'alcool libéré dans un récepteur gradué et en étudiant le volume d'alcool recueilli en fonction du temps à température constante. Dans le cas où l'on utilise un excès d'alcool à substituer et où l'on opère à température élevée, on prélève les fractions recueillies et on les analyse par chromatographie en phase vapeur.

L'opération était conduite de la manière suivante : on introduit les réactifs (dans des proportions telles que l'excès de l'alcool à substituer soit de 10 % par rapport à l'alcoxyde de départ) dans un petit ballon muni d'un réfrigérant latéral, débouchant dans un récepteur gradué, refroidi lui-même par une circulation d'eau. On plonge le ballon dans un bain d'huile maintenu automatiquement à une température constante et l'on étudie la courbe : volume d'alcool libéré en fonction du temps; les résultats obtenus entraînent les conclusions suivantes :

— les alcoxydes de l'étain et de l'antimoine se comportent de la même manière : l'allure des courbes, qui ne comportent pas de palier, montre qu'il ne se forme pas de composés intermédiaires. Si la température à laquelle on opère est trop basse, on peut observer des paliers correspondant à une réaction partielle, mais ceux-ci correspondent à des degrés d'avancement quelconques, et dépendent tout simplement de la température;

— la réaction, rapide au début, devient de plus en plus lente à mesure qu'elle avance, mais à 120°, au bout d'un temps de l'ordre de 20 h, elle est totale;

— les alcoxydes du titane se distinguent des précédents : même à 140°, au bout de 48 h, la réaction n'est pas totale. Cette réaction permettant néanmoins de préparer les alcoxydes supérieurs du titane, il est probable que la réaction s'achève lors de la distillation;

— l'addition du chlorure métallique correspondant comme catalyseur, ne modifie en rien la réaction;

— la vitesse de réaction augmente dans l'ordre : phénol, cyclohexanol, *n*-hexanol;

— pour un alcool à substituer donné, la vitesse de réaction est sensiblement la même pour les trois alcoxydes, quoiqu'elle soit légèrement supérieure dans le cas de l'antimoine. Des essais ont également été faits dans le cas de l'antimoine avec le *n*-heptanol, et dans le cas de l'étain avec le *n*-heptanol et le *n*-octanol; ils confirment les résultats ci-dessus et feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 20 juin 1960.
(1) A. DELUZARCHE, *Thèse*, Strasbourg, 1954.
(2) R. A. ARBUZOW, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1955, p. 385.
(3) J. CL. MAIRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1359.

(*Institut de Chimie de Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention d'α-aminocétones et leur désamination nitreuse.* Note de MM. **Robert Granger**, **Henri Técher** et **Alfred Massiau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α-aminocétones sont préparées selon deux voies par l'intermédiaire d'oxazolones. Le carbonium formé par désamination nitreuse conduit par transposition moléculaire à la formation d'un acide, ou par élimination d'un proton, à une cétone éthylénique.

La présente Note a pour objet de faire connaître de nouveaux procédés d'obtention d'α-aminocétones et d'examiner les réactions auxquelles donne lieu leur désamination nitreuse.

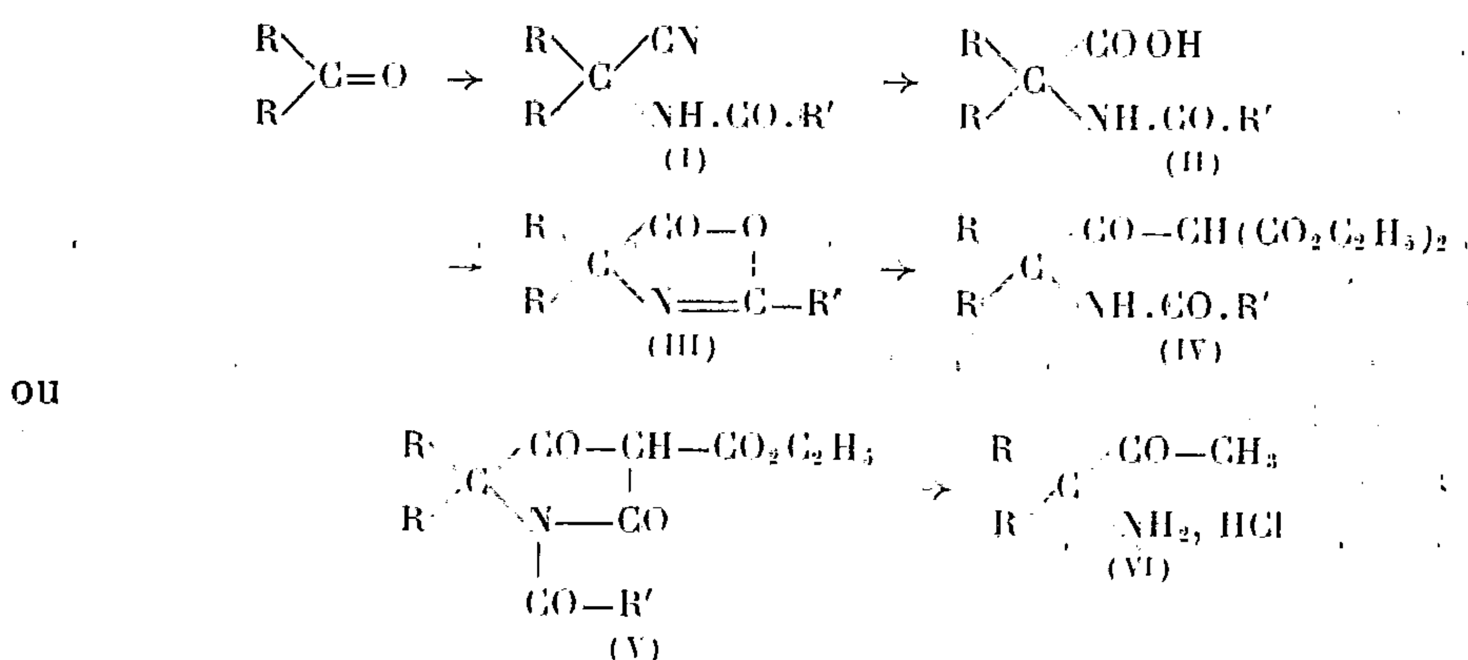
1. *Obtention des α-aminocétones.* — Celle-ci a été réalisée par les deux méthodes suivantes :

1° Les cétones, traitées par le cyanure de potassium et le chlorure d'ammonium, en milieu hydroalcoolique ammoniacal, conduisent à des α-aminonitriles ([1]). Ceux-ci, en solution éthérée, par action de l'anhydride acétique ou le chlorure de benzoyle en présence de bicarbonate de sodium, sont transformés en α-acylaminonitriles (I).

Les acylaminonitriles sont hydratés sélectivement, par l'acide chlorhydrique pur à froid, en α-acylaminoacides (II). Ces composés, par chauffage avec l'anhydride acétique, sont cyclisés en oxazolones (III).

Ces oxazolones réagissent alors, à la température ordinaire, avec le malonate d'éthyle sodé en solution dans le benzène-toluène, et conduisent, soit à un acylmalonate d'éthyle (IV), soit à une dioxo-2.4 pyrrolidine (V).

Ces derniers permettent, par hydrolyse, d'atteindre les chlorhydrates d'α-aminocétones (VI).

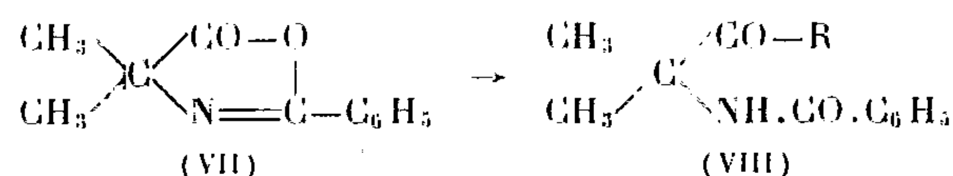


Ainsi donc, en partant de l'acétone ($R = CH_3$) et du chlorure de benzoyle ($R' = C_6H_5$), on obtient successivement les composés : benzoylamino-2 méthyl-2 propanenitrile (I) F 168° ([2]), Rdt 66 % ; acide benzoylamino-2

méthyl-2 propionique (II) F 200° (3), Rdt 97 % ; diméthyl-4.4 phényl-2 oxazolone (III) F 45°, $É_{18}$ 136° (3), Rdt 95 % ; benzoyl-1 diméthyl-5.5 dioxo-2.4 pyrrolidinecarboxylate-3 d'éthyle (V) F 110° (4), Rdt 90 %, amino-3 méthyl-3 butanone-2 (VI), chlorhydrate F 211° (5).

De la même manière, la cyclohexanone et l'anhydride acétique ($R' = CH_3$), permettent d'atteindre une série de dérivés cycliques analogues : acétylamino-1 cyano-1 cyclohexane (I) F 91° (6), Rdt 90 % ; acide acétylamino-1 cyclohexanecarboxylique (II) F 198°, Rdt 85 % ; méthyl-2 oxa-3 spiro-(4.5) décène-1 (III) F 45°, $É_{20}$ 110°, Rdt 95 % ; acétylamino-1 cyclohexanecarbonylmalonate d'éthyle-1 (IV) F 93°, Rdt 73 % ; amino-1 éthylone-1 cyclohexane (VI), chlorhydrate F 255° (7).

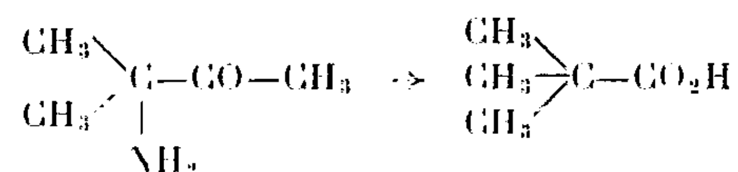
2° L'action ménagée des organomagnésiens sur les oxazolones donne accès aux α-acylaminocétones. Ainsi, l'addition inverse à —20°, d'iodure de méthylmagnésium à la diméthyl-4.4 phényl-2 oxazolone (VII) conduit à la benzoylamino-3 méthyl-3 butanone-2 (VIII; $R = CH_3$) F 125° (5) et le bromure d'éthylmagnésium donne la benzoylamino-2 méthyl-2 pentanone-3 (VIII; $R = C_2H_5$) F 118° (4).



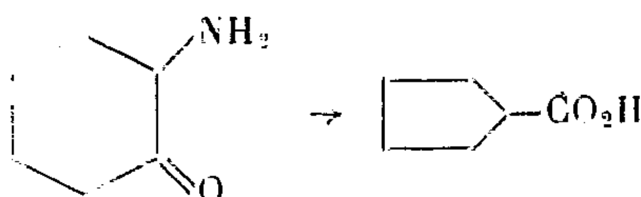
Par contre, avec le bromure de phénylmagnésium, on n'isole que le benzoylamino-2 diphényl-1.1 méthyl-2 propanol-1 F 177° (8).

2. *Action de l'acide nitreux sur les α-aminocétones.* — Les sels des α-aminocétones, en solution légèrement chlorhydrique sont traités par une solution aqueuse de nitrite de sodium ; les produits de la réaction sont isolés après 24 h.

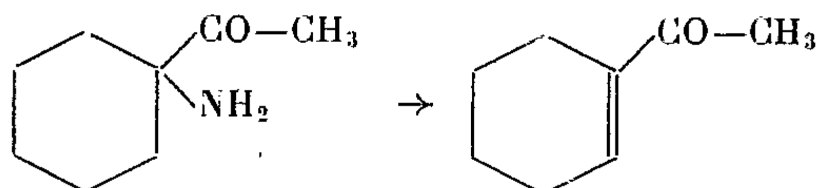
L'amino-3 méthyl-3 butanone-2 donne lieu, avec un taux de 15 %, à l'acide diméthyl-2.2 propionique par migration du radical méthyle.



De la même manière, l'amino-2 cyclohexanone, préparé selon D. Y. Curtin et S. Schmukler (9), subit une transposition moléculaire avec raccourcissement de cycle, conduisant à l'acide cyclopentane-carboxylique, avec un Rdt de 40 %. Cette réaction que nous avions signalée en 1958 (10) a été également observée l'année suivante par O. E. Edwards et M. Lesage qui l'ont notée aussi avec le dérivé diméthylé (11).



Enfin, la désamination nitreuse de l'amino-1 éthylone-1 cyclohexane conduit surtout à l'éthylone-1 cyclohexène-1 (avec une petite quantité d'acide non identifié).



L'importance de la réaction d'élimination est interprétable sur la base de la conformation particulière de l'aminocétone, le groupement NH_2, beaucoup moins volumineux que $CO.CH_3$, occupant préférentiellement la position axiale.

Ces réactions sont comparables à celles que donnent les α-chlorocétones de même structure dans lesquelles le chlore occupe la place du groupement aminé lorsqu'on les soumet à l'action du méthoxyde de sodium ([12]), ([13]).

Le mécanisme de ces réactions est probablement le même, le carbonium engendré par action de l'acide nitreux sur l'aminocétone évoluant exactement comme celui qui résulte de l'action du réactif basique sur la chlorocétone.

([1]) R. Granger et H. Técher, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2581.
([2]) Wl. Gulewisch et Th. Wasmus, *Ber.*, 39, 1906, p. 1181.
([3]) E. Mohr et Th. Geis, *J. prakt. Chem.*, 81, 1910, p. 49.
([4]) S. Gabriel, *Ber. der deutsch Chem. Gesel.*, 46, 1913, p. 1319.
([5]) S. Gabriel, *Ber. der deutsch Chem. Gesel.*, 44, 1911, p. 57.
([6]) H. Reihlen, G. von Hessling, H. Hühn et E. Weinbrenner, *Ann.*, 493, 1932, p. 20.
([7]) M. Godchot et G. Cauquil, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1479; H. Larramona. *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 849.
([8]) H. M. Kissman, D. S. Tarbell et J. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2959.
([9]) D. Y. Curtin et S. Schmukler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1105.
([10]) R. Granger et H. Técher, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1317,
([11]) O. E. Edwards et M. Lesage, *J. org. Chem.*, 24, 1959, p. 2071.
([12]) J. G. Aston et R. B. Greenburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2590.
([13]) M. Mousseron, R. Jacquier et A. Fontaine, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 767.

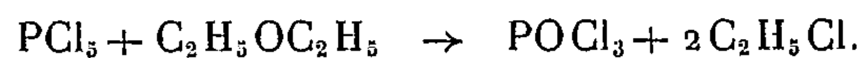
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action chlorurante du tétrachlorure de titane sur les éther-oxydes et leurs alcools.* Note de MM. **Pierre Mastagli**, **Casimir Gnanadickam** et Mlle **Geneviève Garat**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les Auteurs étudient l'action du tétrachlorure de titane sur quelques éther-oxydes aliphatiques et leurs alcools.

L'action de $TiCl_4$ sur les alcools a été souvent étudiée et a permis de préparer des dérivés alkoxylés de titane (1). De notre côté nous avions d'abord songé à employer le $TiCl_4$ comme agent de chloruration des alcools par analogie avec PCl_5; mais tous nos travaux, quelles que soient les variantes adoptées n'ont abouti qu'à des échecs, on obtenait soit des corps polymérisés, soit des dérivés alkoxylés.

Nous savions d'ailleurs que PCl_5 était capable de couper en deux tronçons une molécule d'éther-oxyde ordinaire selon l'équation suivante connue :

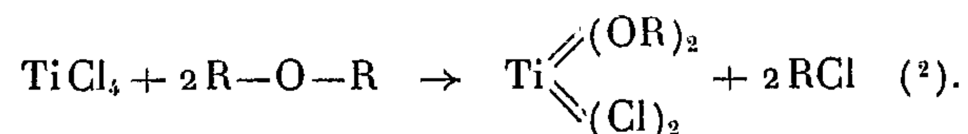


$$PCl_5 + C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow POCl_3 + 2C_2H_5Cl.$$

pour aboutir à un chlorure.

Dans les expériences préliminaires, nous avions noté que la dissolution du $TiCl_4$ dans les éther-oxydes provoquait un échauffement violent et nous avions cru qu'il s'agissait d'une formation de complexes.

En approfondissant la question, nous nous sommes aperçus qu'il s'agissait d'une véritable réaction chimique, probablement suivant la réaction



$$TiCl_4 + 2R{-}O{-}R \rightarrow Ti\begin{matrix}(OR)_2\\(Cl)_2\end{matrix} + 2RCl \quad (2).$$

Ce qui nous a intéressés aussi, c'est de poursuivre notre premier but, c'est-à-dire celui d'employer le chlorure de titane comme agent de *chloruration* d'alcools. En fait, nous avons trouvé une méthode qui semble donner des résultats satisfaisants.

Dans une série de réactions qui consistaient à chauffer à reflux pendant 1 h 30 mn à 2 h le $TiCl_4$ avec l'éther-oxyde en excès, nous avons obtenu par distillation directe un dérivé chloré, avec un rendement qui ne correspondait pas à la perte de quatre atomes de chlore. Dans le distillat il restait une partie d'éther-oxyde qui n'avait pas réagi. Nous avons constaté aussi la présence du carbure éthylénique. Pendant la réaction se déposait, au fond du ballon, un solide dont l'analyse du chlore permet de conclure à un dérivé dichloro-dialkoxylé de titane. Ceci a été confirmé par le fait que, en chauffant ce solide à reflux avec une grande quantité d'alcool primaire correspondant à l'éther-oxyde employé, nous avons

obtenu par distillation une nouvelle quantité du chlorure. Il semble donc qu'il y ait deux étapes bien distinctes dans la perte en chlore du chlorure de titane : la première perte est capable d'effectuer la coupure d'éther-oxyde et la seconde celle du radical hydroxyle des alcools.

En pratique, on prend 52 g d'oxyde de butyle. On y ajoute avec précaution sous la hotte 20 g de $TiCl_4$ et l'on chauffe à ébullition pendant 1 h 30 mn sur flamme nue. On distille le chlorure formé : É 76-80°. Dès que la température monte, on laisse refroidir et l'on ajoute 30 g d'alcool butylique; on chauffe à reflux pendant 1 h et l'on distille directement. Les rendements obtenus selon les éther-oxydes essayés : éther isopropylique, butylique *n*, amylique *n*, hexylique, heptylique varient de 45 à 50 %.

En conclusion, nous voyons déjà que le chlorure de titane, comme on a pu le noter dans le cas du BCl_3 ([3]) et $SiCl_4$ ([4]) permet de couper une chaîne aliphatique aussi stable que celle des éther-oxydes. Il nous restera à continuer ce travail en l'étendant aux éther-oxydes mixtes pour déterminer sur quel radical se fixera l'halogène.

([1]) MINAMI et ISHINO, *Kôgyô Kagaku Zasshi*, 61, 1958, p. 66.

([2]) Pendant nos travaux nous avons appris par une Communication privée de M. Normant que cet auteur était arrivé à un résultat semblable au nôtre par action du $TiCl_4$ sur les tétrahydrofuranes. Dans ce cas on obtient l'ouverture du cycle et un chloroalkoxytitane.

([3]) GERRARD, LAPPERT et SILVER, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4987.

([4]) SCHWARZ et KUCHEN, *Ber. der deutsch Chem. Gesel.*, 89, 1956, p. 169.

(*Faculté Catholique de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relations entre akuammicine et geissoschizoline.*

Note de MM. **Maurice-Marie Janot**, **Jean Le Men**, **Alain Le Hir**, **Jean Lévy** et **Francis Puisieux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le passage de l'akuammicine à la geissoschizoline confirme la structure et précise la stéréochimie, proposées pour ce dernier alcaloïde.

L'akuammicine répond à la structure (I) (1), (2), (3), (4) caractérisée par la présence d'une fonction ester α, β-insaturée. Traitée par $LiAlH_4$, elle ne conduit pas à l'alcool correspondant, mais à une base désoxygénée (VII) qui, par hydrogénation catalytique sur platine Adams, fournit le dérivé tétrahydrogéné (VIII) : F 182°; $[\alpha]_D^{20}$ + 30° (éthanol $c = 1,1$); $C_{19}H_{26}N_2$, calculé %, C 80,84; H 9,30; trouvé %, C 80,80; H 9,28 (4). Par contre, la 2-16-dihydroakuammicine (II) et l'acide (III) préparé par saponification de (II) (4), traités dans les mêmes conditions, fournissent respectivement les alcools (IX) et (IV).

Le composé (IV) est identique à l'alcool préparé par Karrer à partir de l'aldéhyde de Wieland-Gumlich (5). L'alcool (IX) non isolé à l'état cristallisé, fournit par hydrogénation catalytique l'alcool (V) dont l'iodométhylate est identique à celui de la geissoschizoline (7).

La geissoschizoline oxydée par le permanganate de potassium en milieu acétonique se transforme en un produit : F 164°, $[\alpha]_D^{20}$ — 362° (pyridine); $C_{19}H_{24}ON_2$, calculé %, C 76,99; H 8,16; N 9,45; trouvé %, C 76,8; H 8,2; N 9,4, pour lequel nous proposons la structure (VI) étant donné ses caractéristiques spectrales. L'action du zinc et de l'acide sulfurique dilué sur (VI) conduit simultanément à la geissoschizoline (V) et à la base (VIII) précédemment préparée à partir de l'akuammicine (I).

L'obtention de la geissoschizoline à partir de l'akuammicine et celle de la base (VIII) à partir des deux alcaloïdes permet d'affirmer d'abord que la geissoschizoline, conformément à notre hypothèse précédente (7), possède bien les *cinq cycles* de l'alcool (IV), également obtenu à partir de l'akuammicine (4); de plus, étant donné que la stéréochimie de l'alcool (IV) issu de l'aldéhyde de Wieland-Gumlich est connue (5), la stéréochimie de la geissoschizoline, de ses dérivés, de ceux de l'akuammicine va pouvoir être précisée. Tout comme dans l'alcool (IV) l'hydrogène en 15 dans tous ces alcaloïdes est α, ce qui en conséquence fixe la stéréochimie des atomes de carbone 3 et 7.

La cyclisation de la geissoschizoline (X) n'est possible que si les atomes d'hydrogène en 2 et 16 sont cis et nous avions conclu à leur position β stériquement la plus probable (6), (7). Par une suite de réactions ne modi-

I Akuammicine

II

III

IV

V Geissoschizoline

VI

VII

VIII

IX

X

Zn, SO_4H_2

$Li\,Al\,H_4$

$H_2\,(Pt)$

KOH, CH_3OH

MnO_4K

fiant pas l'orientation de C_2, on passe de (II) à la geissoschizoline, d'une part, et, d'autre part à l'alcool (IV) qui est 2β; ces trois composés sont donc 2β, ce qui confirme la stéréochimie 2β-16β de la geissoschizoline. La configuration des atomes de carbone 2 et 16 de la geissoschizoline étant ainsi déterminée, on peut en déduire que dans la dihydroakuammicine (II) dont elle dérive à la suite de réactions peu favorables à une épimérisation, l'hydrogène fixé en 16 est également β; (II) est donc 2β-16β. Par contre, l'obtention de l'alcool (IV) (2β-16α) à partir de (II) par l'intermédiaire de l'acide (III), peut s'expliquer par l'épimérisation du carbone 16 au cours de la saponification de (II), qui fait passer le groupement fonctionnel de la position axiale à la position équatoriale plus stable.

Les résultats précédents autorisent, enfin, à fixer la stéréochimie de tous les dérivés saturés en 19-20 préparés par hydrogénation catalytique. L'encombrement de la molécule est tel que la fixation de l'hydrogène en 20 est beaucoup plus facile en position α. Cette remarque permet en particulier de fixer entièrement la stéréochimie de la geissoschizoline selon la formule (V).

Pour la même raison, les hydrogènes portés par les carbones C_{16} et C_{20} dans le composé (VIII) sont tous deux α. Bien que la configuration du carbone 2 dans ce composé (VIII) ne puisse pour l'instant être fixée en toute rigueur, nous pensons que l'hydrogène en cette position est 2β, étant donné la similitude des réactions qui font passer de (I) à (II) d'une part, et de (VI) à (VIII), d'autre part.

(1) K. Aghoramurthy et R. Robinson, *Tetrahedron*, 1, 1957, p. 172.

(2) G. F. Smith et J. T. Wrobel, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 793.

(3) K. Bernauer, W. Arnold, C. Weissmann, H. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 717.

(4) J. Lévy, J. Le Men et M.-M. Janot, *Bull. Soc. Chim.*, 1960 (sous presse).

(5) K. Bernauer, F. Berlage, W. Von Philipsborn, H. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 2293.

(6) F. Puisieux, R. Goutarel, M.-M. Janot, J. Le Men et A. Le Hir, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1285.

(7) F. Puisieux, A. Le Hir, R. Goutarel, M.-M. Janot et J. Le Men, *Ann. Pharm. fr.*, 17, 1959, p. 626.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Observation directe des unités cristallines constituant les bandes de glissement dans l'aluminium très pur.* Note (*) de MM. Henri-Jean Latière et Roger Michaud, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons observé ([1]) que, lorsqu'on prend le diagramme de diffraction X d'un monocristal légèrement allongé au moyen d'un faisceau divergent embrassant tout le cristal dans une chambre à deux films ([2]), chaque bande de diffraction obtenue présente une sous-structure dont chaque élément correspond à une bande de glissement du cristal ([1]).

Même avant déformation, un monocristal fraîchement préparé donne, dans les mêmes conditions, et du fait de son imperfection, une amorce de sous-structure analogue (*fig.* 1), à partir de laquelle se développera ultérieurement, aux mêmes endroits, la sous-structure de déformation (*fig.* 2).

De plus, cette sous-structure se développe d'autant mieux par déformation plastique que l'orientation initiale du monocristal par rapport à l'axe d'allongement favorise la multiplication des plans actifs de glissement : dans le cas de la figure 3, un seul plan (111) se trouve en position de glissement facile, ce qui donne une sous-structure moins nette que dans le cas de la figure 2.



Fig. 1 (G × 4).

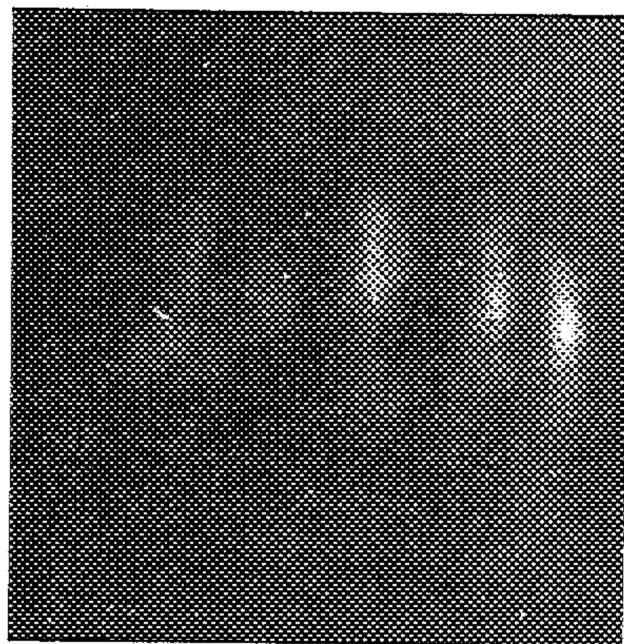


Fig. 2 (G × 4).

Nous avons attribué ([1]) tous ces aspects des diagrammes de diffraction X à un effet d'extinction, en ce sens que dans les zones des bandes et lignes de glissement, il se produit de minimes désorientations mutuelles des unités cristallines, favorisant une diminution de l'extinction du faisceau.

Des examens ultérieurs en lumière polarisée, sous un éclairage approprié, et après attaque choisie, ont mis effectivement en évidence la subdivision

des lignes de glissement en plages discrètes s'éclairant alternativement par rotation de l'analyseur.

C'est ainsi, par exemple, que dans le cas de microéprouvettes de traction Chevenard en aluminium à 99,99 %, recuites 2 h à 600° C, puis allongées de 2 % et polies électrolytiquement dans un bain alcoolique d'acide



Fig. 3 (G × 4).



Fig. 4 (G × 50).

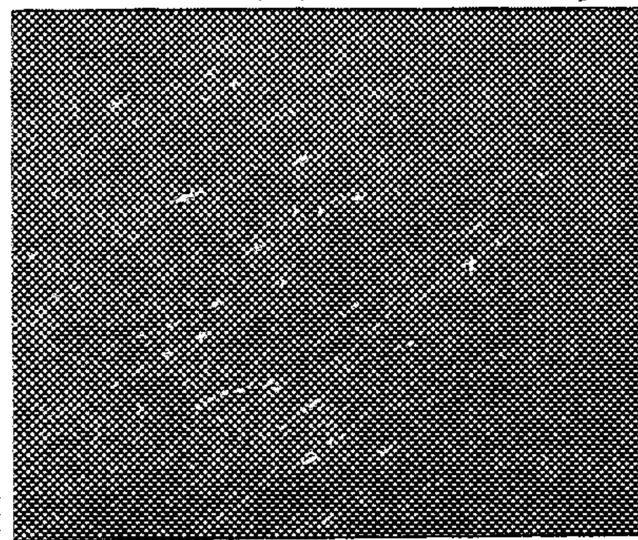


Fig. 5 (G × 500).

perchlorique et de butylglycol, on constate entre nicols croisés, après avoir accentué la sous-structure par un chauffage juste au-dessous du point de fusion, que les plages correspondant aux figures de glissement présentent une scintillation (*fig.* 4) par rotation dans leur plan.

De même, pour un allongement plus important (20 %), les lignes de glissement nettement apparentes sur un monocristal attaqué à l'eau régale fluorée, présentent une ponctuation (*fig.* 5) variable par rotation de l'analyseur.

L'examen au microscope confirme ainsi l'existence perceptible aux rayons X de microcristallites produits par déformation plastique d'un gros cristal et de dimensions inférieures au micron.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) H. J. LATIÈRE et R. MICHAUD, *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 57, n° 3, 1960, p. 161-172.

(2) H. J. LATIÈRE et R. MICHAUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 385.

GÉOLOGIE. — *Sur les glaciations aux environs de Lyon.*
Note de M. Marcel Gigout, présentée par M. Paul Fallot.

Comme en Bièvre-Valloire, on reconnaît à Lyon trois plaines fluvio-glaciaires également emboîtées l'une dans l'autre, donc trois glaciations, séparées par des creusements fluviaux d'importances comparables.

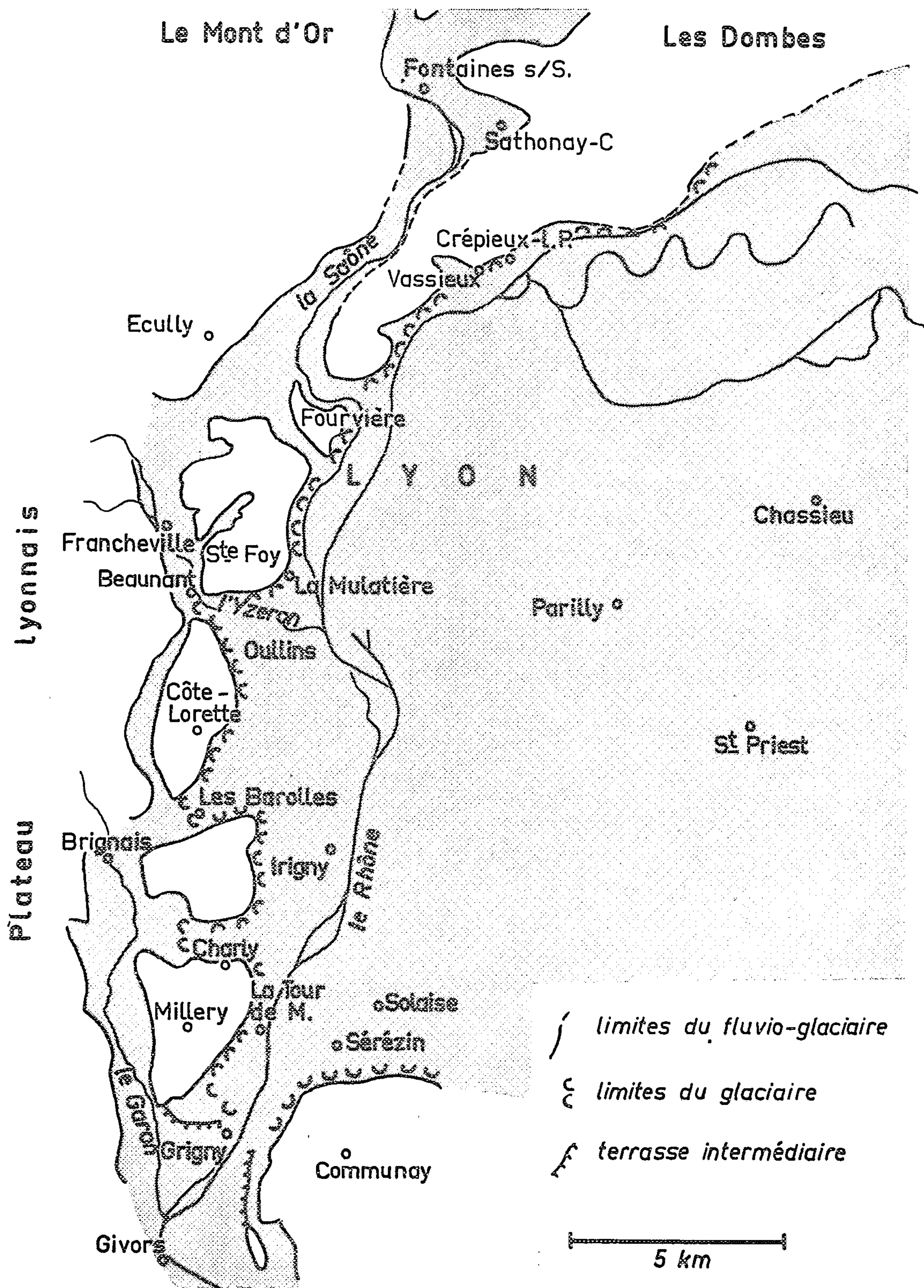
Le nombre des fronts glaciaires qui ont atteint les environs de Lyon est, depuis longtemps, un objet de controverses. On en a décrit trois, ou deux, ou même un seul avec des stades de retrait.

Malgré des complications dues au substratum hétérogène et à l'écoulement fluvial transversal à l'arrivée de la glace, on retrouve à Lyon l'emboîtement de plusieurs plaines fluvio-glaciaires, comme en Bièvre-Valloire [1] : à chaque maximum glaciaire, une plaine alluviale était réalisée au front du glacier, tandis qu'entre les maximums le creusement fluvial l'emportait, globalement, à cet endroit. Aux environs de Lyon, on parvient à distinguer trois plaines fluvio-glaciaires emboîtées. J'emploierai pour les désigner les termes Mindel, Riss et Würm, à titre de comparaison et non d'identification.

La plaine fluvio-glaciaire la plus ancienne, mindélienne, comprend le plateau des Dombes, les fragments de plateau de Fourvière, Sainte-Foy, Côte-Lorette, Millery, le télégraphe de Communay. Le glacier qui l'a produite butait contre le mont d'Or et le Plateau lyonnais. Les eaux de fonte s'écoulaient par un chenal, dont il reste des traces vers l'altitude 260 m, sur le parcours Écully, Francheville, Beaunant, Brignais, Givors. Les moraines reposent souvent, par exemple à Sathonay (Est du Camp), sur des alluvions de progression, partie des « alluvions grises ».

Entre Mindel et Riss, le réseau fluvial s'est certainement réinstallé sur son trajet actuel; la Côtière des Dombes a été façonnée, peut-être en partie exhumée; le plateau glaciaire de Fourvière à Millery a été découpé, et la plaine de l'Est lyonnais profondément disséquée.

De la seconde plaine fluvio-glaciaire remblayée, rissienne, restent le plateau de Solaise et tous les fragments qui dépassent de la plaine de l'Est lyonnais : Parilly-Saint-Priest, Chassieu, Jonage, etc. Nous devons penser que le glacier responsable était contenu par la Côtière des Dombes et par les collines entre Fourvière et Communay (*fig.*). Il s'arrêtait sur les glacis du Roule (La Mulatière), d'Oullins et d'Irigny, avançait de courtes langues à Beaunant, aux Barolles, à Charly et à Grigny; ces endroits conservent des moraines plus fraîches que les plateaux entre Fourvière et Millery. L'explication par un glacier rissien au bord festonné, que seul à ma connaissance A. Journaux avait déjà vue dans sa thèse, est bien plus



Le Rissien des environs de Lyon.

satisfaisante que celle qui fait courir de Fourvière à Grigny un vallum morainique presque rectiligne et *indifférent au relief*.

Les eaux de fonte reprenaient le parcours Francheville, Beaunant, Brignais, à un niveau inférieur, 220 m environ. Un placage fluvioglaciaire et même morainique est conservé contre la Côtière des Dombes, surtout à Crépieux-la-Pape et Vassieux. Les moraines rissiennes occupent généralement une position terminale, sur les alluvions de progression, autre partie des « alluvions grises », par exemple à la Tour de Millery. Localement, à Sérézin, M. Thoral a fait connaître un feuillet de lœss emprisonné dans le fluvio-glaciaire rissien, et témoignant sans doute d'un interstade. Cet épisode serait également marqué par un ravinement fluvial dans la région de Givors (terrasse intermédiaire de la figure).

Au Riss-Würm, le Rhône a repris le tracé actuel; ses affluents ont disséqué les dépôts rissiens de l'Est lyonnais, ne laissant que des témoins allongés.

La dernière plaine fluvio-glaciaire est celle du Würm. Le front glaciaire s'est arrêté à une dizaine de kilomètres de Lyon. Le glacis frontal et le remplissage alluvial sont conservés intacts entre les témoins de la glaciation rissienne.

A chaque période interglaciaire, un calme morphogénétique de longue durée, interrompant le creusement fluvial, favorisait l'évolution pédologique. Ainsi s'expliquent les paléosols différents qui scèlent certaines surfaces. On connaît un paléosol du Mindel-Riss, le *ferretto*, dans la région de Communay et à Fontaines-sur-Saône; un paléosol du Riss-Würm sur la terrasse du Garon à l'aval de Brignais; enfin le paléosol postérieur au Würm est très répandu.

La région de La Valbonne offre aussi un bon exemple des trois plaines fluvio-glaciaires emboîtées, comme l'avait interprété Ch. Depéret pour la deuxième édition de la carte géologique de Lyon. Dans les collines du Bas-Dauphiné, la disposition est naturellement plus compliquée que dans les plaines de Bièvre-Valloire et de Lyon; des reliefs relativement importants étaient ménagés pendant les interglaciaires; les glaciers, en attaquant une surface accidentée, pratiquaient des décapages, des sillons, ou des remblais. On y discerne cependant les trois dernières glaciations.

(1) M. Gigout, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 564.

(Faculté des Sciences, Lyon.)

GÉOLOGIE. — *Présence du Turonien dans la région du lac de Narlay (Jura).* Note de Mme **Solange Guillaume**, présentée par M. Paul Fallot.

Du Crétacé supérieur du Jura (1) on ne connaît que peu de chose : le Sénonien sous le faciès de calcaires crayeux à silex ne constitue que quelques petits affleurements. Les plus connus sont ceux de Lains (Jura) (2), Chésery (Ain) (3), Leyssard (Ain) (4), Cuiseaux (Saône-et-Loire) (4). Le Crétacé supérieur de Cuiseaux, étudié par Vincienne (4), n'a fourni que des *Globotruncana linnei* (d'Orbigny). Cette espèce ne donne que peu de précision stratigraphique puisqu'elle débute dans le Cénomanien élevé et persiste pendant tout le Sénonien.

Par contre, la craie à silex de Lains (2) est datée du Sénonien inférieur par sa microfaune à *Globotruncana globigerinoides* Brotzen et *Gl. schneegansi* Sigal. Au Sénonien ont été également rapportés par Vincienne et Cliquet (5) les galets de calcaires à Fissurines de la brèche de Narlay, mais, comme pour ceux de Cuiseaux, ces calcaires ne sont datés que par *Globotruncana linnei* (d'Orbigny).

Dans la Bresse, Mme Lefavrais-Raymond a reconnu (6), grâce à l'étude de nombreuses carottes de sondages, du Sénonien à *Globotruncana linnei* (d'Orbigny), *Gl. lapparenti* Brotzen et *Gl. globigerinoides* Brotzen.

Dans le Jura comme dans la Bresse, le Cénomanien est représenté par un calcaire à Fissurines identique à celui du Sénonien, mais dont la microfaune à Rosalines est caractéristique : *Globotruncana stefani* var. *turbinata* Reichel, *Rotalipora cushmani* (Morrow), *Rotalipora globotruncanoides* Sigal, *Rotalipora apenninica* (Renz), *Thalmanninella brotzeni* Sigal.

Les calcaires à Fissurines, situés entre le Cénomanien et les calcaires rapportés au Sénonien, ont été attribués dans la Bresse au Turonien, uniquement à cause de leur place entre deux formations datées.

Jusqu'à présent, si l'on veut considérer la série du Crétacé supérieur comme continue, le Turonien a été soupçonné, mais n'a jamais été reconnu avec certitude, faute d'une faune caractéristique.

Au Nord-Est du lac de Narlay, dans un sentier reliant la route Pont-de-la-Chaux-Chatelneuf au lac, affleurent sur une quinzaine de mètres des calcaires gris clair à grain très fin ($x = 874,75$; $y = 189,5$). Les couches sont verticales et butent contre des calcaires dolomitiques du Jurassique supérieur. Ces calcaires ont montré, en plaques minces, des sections de Rosalines qui ont été étudiées après avoir été dégagées par lavage à l'acide acétique. Ils nous ont livré une belle microfaune du Turonien : *Globotruncana helvetica* Bolli, *Gl. stefani* var. *turbinata* Reichel, *Gl.* gr. *stefani* Gandolfi, *Gl.* gr. *linnei* (d'Orbigny), *Gl. turona* Olbertz, parmi de nombreux *Pithonella ovalis* Kaufmann, « *Lagena* » *sphærica* Kaufmann et *Calcisphærula innominata* Bonet.

Cette association de petites Rosalines globuleuses à carènes peu marquées même chez les formes normalement carénées, est qualifiée de « primitive » par J. Sigal qui l'a déterminée et caractérise certainement du Turonien non élevé. Mais, argument essentiel, il faut insister sur la présence de *Globotruncana helvetica* Bolli typique. Cette microfaune comprend, en outre, quelques Gümbelines, d'assez nombreuses « grosses Globigérines » et des débris d'Échinodermes dont certaines sections rappellent les Saccocomidés (dét. M. Durand-Delga).

Il est curieux de remarquer que ce Turonien à microfaune très nette ne présente pas le faciès macroscopique légèrement crayeux du Crétacé supérieur connu du Jura mais se présente au contraire sous forme d'un calcaire gris, assez dur, sans macrofaune et qui pourrait être confondu avec le Jurassique supérieur. Ce premier affleurement reconnu de Turonien daté constitue un jalon important pour la Paléogéographie du Jura au Crétacé supérieur.

(1) P.-L. Allard, J. Cuvillier et J. Sigal, *C. R.* 84e *Congrès des Sociétés savantes*, Dijon, 1959.

(2) S. Guillaume, *Bull. Soc. géol. Fr.*, , 1959, sous presse.

(3) L.-W. Collet et E. Parejas, *C. R. Séances Soc. Phys. Hist. Nat. Genève*, 42, n° 3, 1925, p. 148.

(4) H. Vincienne, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1936, p. 122.

(5) H. Vincienne et P. Cliquet, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1948, p. 119.

(6) A. Lefavrais-Raymond, *C. R.* 84e *Congrès des Sociétés savantes*, Dijon, 1959.

GÉOLOGIE. — *Séries stratigraphiques des écailles orientales du massif de l'Armetta (Prov. Cuneo, Italie).* Note de M. **Maurice-Jacques Graindor**, présentée par M. Paul Fallot.

Sur une transversale Nord-Est/Sud-Ouest passant par le sommet du Monte Armetta, j'ai pu établir (1) que ce massif comportait six imbrications assez redressées, reposant sur la série par laquelle se prolonge le Marguareis, par l'intermédiaire d'un puissant « complexe de schistes écrasés » d'âge présumé sénonien et nummulitique. Lors d'une campagne en 1959, j'ai tenté de suivre latéralement les unités antérieurement reconnues. Le morcellement des unités, effilées latéralement, ne me l'a pas permis.

L'étude stratigraphique se complique, d'autre part, du fait de l'absence très générale (sauf dans le Nummulitique) de faune et de microfaune; ce sont des analogies de microfaciès qui ont permis de proposer un âge vraisemblable pour les diverses formations, grâce au nombre de préparations examinées et comparées avec des documents provenant des récoltes de M. Lanteaume dans des régions voisines. Toutefois, des *Globochæte* et des Saccocomidés ont indiqué le Malm dans quelques calcaires, et des débris d'Oursins le Dogger dans plusieurs calcaires sombres, encore qu'il ne s'y soit pas trouvé de filaments d'Algues.

Les paquets disjoints que j'ai étudiés sont situés sur les versants sud-est, est et nord-est du massif. Plusieurs reposent sur le complexe des schistes écrasés ou y sont partiellement insérés : il semble bien qu'il s'agisse de paquets de charriage. Si je n'ai pu encore établir la disposition géométrique de ces écailles par rapport à l'ensemble du massif, au moins ai-je pu examiner en détail leur constitution stratigraphique et faire ressortir de notables différences entre elles.

Je décrirai sommairement les caractères de ces écailles prises dans l'ordre ascendant, en partant du bas du versant méridional de l'Armetta où elles reposent sur le complexe des schistes écrasés; le défaut de continuité entre ces petites unités m'oblige à les désigner provisoirement du nom du lieu où chacune d'entre elles apparaît. Trois écailles sont superposées : ce sont celles de la croupe de Bandia, de Manara et de San Bartolomeo. Quatre sont isolées latéralement, de part et d'autre des précédentes : à l'Est, celles du tunnel de Rocca Rossa et du Monte Dubasso; à l'Ouest, celles des Case Porcile et du versant nord-est de l'Armetta. Une dernière enfin apparaît en fenêtre entre les séries de la croupe de Bandia et du tunnel de la Rocca Rossa.

1. La série de Bandia (2 km à l'Est de Caprauma). Bien visible selon la coupe qu'en offre la route de Caprauna à Alto, elle comporte :

a. Malm : calcaires cristallins gris et roses, rappelant le faciès de Guillestre (12 à 15 m).

b. Des passées de schistes appartenant au complexe des schistes écrasés dont le microfaciès, à défaut de microfaune, suggère une affinité avec le Sénonien; on y remarque en outre la présence de couches rouges.

c. Le Nummulitique, débité en plusieurs lames superposées de 10 à 15 m de puissance, séparées par des passées du complexe schisteux écrasé.

2. La série de Manara; repose, renversée, sur la précédente :

a. Calcaires gris-noir du Trias avec un peu de cargneules (10 m).

b. Calcaires noirs attribuables au Dogger par leur microfaciès (5 à 10 m).

c. Calcaires du Malm, d'épaisseur variable pouvant atteindre 50 m, et constitués à leur partie supérieure par des roches roses évoquant le faciès de Guillestre.

Cette série s'étend à l'Ouest jusqu'au ravin descendant des Case Porcile où elle paraît insérée, incomplète, dans le complexe des schistes écrasés.

3. La série de San Bartolomeo règne au-dessus des précédentes dans la croupe portant l'ermitage de ce nom (1,5 km au Nord de l'élément de Bandia) :

a. Trias rose un peu dolomitique (10 m).

b. Calcaires attribués au Dogger, toujours en raison de leur microfaciès (15 m),

c. Malm se terminant par des calcschistes et des calcaires rosés (20 m au moins).

4. La série du tunnel de Rocca Rossa, très peu épaisse, très laminée, pincée entre le Nummulitique de la Rocca Rossa et l'unité de Carpenea. On y trouve, un peu renversée, une série constituée par :

a. des phyllades vertes que j'attribue au Permien (1 m);

b. des cargneules (3 à 4 m);

c. des dolomies (5 m);

d. disposés en copeaux lenticulaires, ne dépassant pas 1 m d'épaisseur, sous le Nummulitique, des calcaires très finement stratifiés en lits de 0,25 à 1 mm d'épaisseur, alternativement noirs et gris-clair, d'âge encore inconnu.

5. La série du Monte Dubasso (et de la Costa Sella). Elle comprend uniquement du Werfénien à base conglomératique reposant sur des phyllades verts écrasés qui paraissent devoir être attribués au Permien. Ce Permien diffère de celui qui apparaît à la base nord-est du massif de l'Armetta et qui est constitué par de la bésimaudite et des dépôts détritiques épimétamorphiques dérivant d'elle.

6. La série des Case Porcile (1,5 km au Sud-Est du sommet de l'Armetta) repose par sa base sur le complexe des schistes écrasés, mais ne peut être reliée à rien latéralement. On y trouve :

a. une très mince passée de pélites werféniennes;

b. une épaisse formation de calcaires dolomitiques du Trias (50 m) passant vers le haut à des calcaires de teinte rose et un peu violacée;

c. 4 à 6 m de Dogger (présumé d'après le microfaciès).

7. La série de Carpenea comprend :

a. Calcaires roses et gris à faciès de Guillestre (20 m).

b. Passage des calcaires roses à des couches plus rouges qui, par leur microfaciès, évoquent le Crétacé inférieur (5 à 6 m).

c. Alternance de bancs calcaires attribuables au Sénonien et de schistes du complexe écrasé.

8. Une dernière unité latérale, située au Nord-Est de l'Armetta et formant le versant abrupt au-dessus de la vallée du Tanaro, doit être mentionnée; elle comporte une épaisse série de Trias (150 m); il s'y intercale (4 m) des pélites brunes dont la relation avec l'ensemble n'est pas élucidée. Le Sénonien repose, par l'intermédiaire d'un conglomérat à ciment rouge, sur le Trias; le Nummulitique paraît en continuité stratigraphique avec le Sénonien, bien que faute de microfaune, cela ne puisse être démontré.

Si les trois premières séries sont superposées, leurs constituants stratigraphiques diffèrent, même entre celles de Manara et de San Bartolomeo, les moins dissemblables. Comme elles n'occupent que 2 à 3 km^2 au total, on ne peut songer à la fragmentation d'une unité tectonique subordonnée au complexe sommital de l'Armetta. Quant à tout cet ensemble, il représente 8 km^2 avec des variations stratigraphiques plus grandes encore entre ces unités isolées latéralement, ce qui renforce l'interprétation.

L'Armetta s'avère beaucoup plus complexe que ne le supposait l'opinion jadis accréditée selon laquelle sa masse sommitale n'aurait correspondu qu'à un simple pli couché. En attendant qu'une nouvelle campagne me permette de préciser leurs rapports, je crois devoir souligner l'hétéropisme des écailles mentionnées et leur degré de dilacération qui laissent prévoir qu'il faudra attribuer à tout l'allochtone du massif une origine relativement lointaine et tectoniquement composite.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2134.

GÉOLOGIE. — *Le gisement de fer de Lastric (Ariège) et ses relations avec l'épisyénite.* Note (*) de MM. **Jean Thiébaut** et **Maurice Weppe**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans les Pyrénées ariégeoises, à 2,5 km au Sud-Est de Gourbit, à la cote 1470, la mine de fer de Lastric est située sur la bordure orientale du massif des Trois Seigneurs, à proximité immédiate du contact avec les formations mésozoïques. La récente remise en état de cette mine nous a permis d'en faire une étude dont voici les faits essentiels.

En cette région, le socle cristallophyllien est constitué par des anatexites granitoïdes ([1]). Les travaux miniers ont recoupé une zone de mylonites, subverticale, d'une cinquantaine de mètres de puissance dans lesquelles se sont mises en place, d'une part, une minéralisation d'oligiste et de pyrite, d'autre part, une roche verte apparentée aux épisyénites ([1]). Cette zone a ses épontes nettement délimitées. La mylonite est essentiellement constituée par les minéraux des anatexites, plus ou moins modifiés : débris de quartz onduleux, plagioclases zonés aux environs de An_{10} aux plans de macles tordus, microcline assez rare, biotites remplacées par un mica blanc aux clivages froissés, bourrés d'inclusions ferrugineuses ou par de la chlorite en longues fibres. Tous ces éléments sont cimentés, soit par des débris très fins de la roche originelle, soit par des minéraux de néoformation : calcite, quartz et minerais de fer.

La minéralisation comprend de l'oligiste écailleux et de la pyrite dans une gangue de calcite dominante de sidérose et de quartz. Cette minéralisation se présente de trois façons :

— elle s'incorpore au ciment des éléments de la mylonite;

— elle constitue de multiples petits filonnets qui parcourent la masse mylonitique;

— elle forme de petits amas de quelques mètres répartis dans cette masse et quelques autres plus grands, localisés à proximité de l'éponte sud; c'est dans ces amas que l'oligiste est exploité.

Cet oligiste se présente en masses composées de touffes de lamelles pouvant atteindre plusieurs centimètres. L'étude de sections polies révèle plusieurs générations successives accompagnées de calcite, d'un peu de quartz et de sidérose terminale, qui remplace parfois l'oligiste. La pyrite est très largement disséminée, en amas dans les zones à oligiste abondant, ou en petits grains dans toute la masse mylonitisée. Elle n'est jamais antérieure à l'oligiste, soit que ses premières générations aient été détruites, soit qu'elle ait accompagné uniquement la dernière venue minéralisée.

L'étude microscopique permet, en effet, de différencier deux phases successives dans la mise en place de la minéralisation :

1° imprégnation diffuse, certainement consécutive à la mylonitisation des anatexites;

2° fracturations successives, formant de petits filonnets disséminés; l'une d'entre elles, plus importante et plus localisée, a permis la formation des amas exploités.

Les travaux miniers ont, de plus, permis de *préciser le mode de gisement de l'épisyénite*, antérieurement décrite à partir d'échantillons provenant d'anciens déblais. Cette roche forme un filon subvertical d'une puissance de quelques mètres, variable suivant les points, qui emprunte une fracture nettement localisée à l'éponte sud de la zone mylonitique. Cette fracture recoupe à la fois la mylonite et les amas les plus fortement minéralisés. L'étude microscopique de l'épisyénite montre qu'elle n'a subi aucune déformation postérieure à sa mise en place et qu'elle ne contient aucune minéralisation.

En conclusion, tous ces faits permettent de dégager la séquence suivante :

1° formation de la zone mylonitique;

2° mise en place de la minéralisation au cours de plusieurs fracturations successives;

3° mise en place de l'épisyénite au cours d'une ultime fracturation.

Cette séquence s'inscrit dans l'histoire des Pyrénées entre la phase de plissement hercynien et celle, cénomano-turonienne, de la mise en place des épisyénites. L'étude en cours de gisements analogues permettra peut-être de préciser davantage l'âge de cette minéralisation.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) *Bull. Soc. Histoire naturelle Toulouse*, 91, 1956, p. 49-92.

GÉOLOGIE. — *Précisions stratigraphiques sur le Lusitanien du Portugal.* Note (*) de Mme **Christiane Ruget-Perrot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Cet étage défini par Choffat en 1885 n'a jamais fait l'objet de publications de détail et nous sommes mal renseignés sur son stratotype. Ces imprécisions sont d'autant plus graves que Haug a fait entrer ce terme dans l'échelle stratigraphique internationale.

Mes recherches sur les terrains et dans les collections du Service géologique du Portugal me permettent d'apporter quelques éléments nouveaux, d'établir des équivalences et de préciser les variations de faciès.

Dans la région type de *Torres-Vedras*, le Lusitanien se présente sous un faciès de calcaire marneux, parfois même bitumineux, à faune d'ammonites. La succession est la suivante, de bas en haut (1) :

1. *Couches de Cabaço :* 300 m d'éppaisseur. Elles comprennent à la base des calcaires feuilletés bitumineux à faune de lamellibranches. Choffat y avait recueilli *Perisphinctes plicatilis* Sow. Au-dessus viennent des calcaires compacts et schisteux à faune de *Perisphinctidæ* caractéristiques de la zone à *Peltoceras transversarium*, comme l'avait reconnu Choffat. Ces couches sont donc l'équivalent de l'Argovien des auteurs français.

2. *Couches de Montejunto :* 350 m d'épaisseur. Elles sont formées de calcaire marneux compact ou schisteux à céphalopodes, passant latéralement à des formations récifales à polypiers. La faune d'ammonites est plus variée que dans les couches de Cabaço. Choffat y avait reconnu avec quelques hésitations la zone à *Peltoceras bimmamatum*, bien qu'il n'ait recueilli qu'un seul échantillon de cette espèce. Mes récoltes et la révision partielle des faunes permettent de retrouver les deux sous-zones admises généralement dans le domaine mésogéen (2). Les horizons 1 et 2 de Choffat, c'est-à-dire à *P. tizianiformis*, var. *occidentalis* et à *Ochetoceras canaliculatum*, correspondent à la sous-zone actuelle à *Epipeltoceras bimmamatum*, tandis que les horizons 3 et 4 de Choffat, où à côté des nombreux *Perisphinctidæ* apparaissent les *Taramelliceras*, les *Mirosphinctes*, les *Idoceras*, appartiennent à la sous-zone à *Idoceras planula*. Il apparaît clairement que les couches de Montejunto sont l'équivalent exact du Rauracien au sens de Haug.

3. *Marnes d'Abadia :* environ 800 m d'épaisseur. L'équivalence de cette puissante assise argileuse et argilo-gréseuse avec bancs de grès lenticulaires et des conglomérats est plus difficile à établir puisque la partie inférieure (300 à 400 m environ) n'a pas encore livré de faune caractéristique. Les seules ammonites récoltées viennent de la partie moyenne : c'est une faune de *Progeronia* (*P. ribeiroi* Choffat, *P. pseudolictor* Choffat), qu'on retrouve d'après R. Enay dans le Jura méridional et l'île Crémieu au

sommet de la zone à *Streblites tenuilobatus* et à la base de la zone à *A. pseudomutabilis*, c'est-à-dire à la limite entre le Kimméridgien inférieur et le Kimméridgien moyen. Il paraît donc logique d'attribuer, pour le moment, l'ensemble des marnes d'Abadia au Kimméridgien. On notera l'absence de faune séquanienne. Aucun *Ataxioceras* typique n'a été recueilli au Portugal au Nord du Tage.

Si l'on quitte la région type en se dirigeant vers le Nord ou le Nord-Est, on observe des variations de faciès :

Dans la région du Montejunto (20 km Nord-Est de Torres-Vedras), les couches de Cabaço sont largement représentées (300 à 400 m) et fossilifères seulement à la partie supérieure (zone à *P. transversarium*). Les couches de Montejunto ont des faciès plus variés qu'à Torres-Vedras, mais on retrouve la même succession : nombreux *Perisphinctidæ* à la base, *Perisphinctidæ* et *Phylloceras* à la partie moyenne, *Taramelliceras*, *Mirosphinctes* et *Idoceras* à la partie supérieure. Enfin, par analogie de faciès, j'ai attribué aux marnes d'Abadia la zone déprimée et recouverte de végétation qui s'étend au pied du Montejunto. Aucun fossile n'y a été recueilli.

A Cesareda (27 km Nord de Torres-Vedras), au-dessus du Callovien, après lacune et peut-être légère discordance, viennent des couches lagunomarines. Dans les formations récifales très développées qui les surmontent, aucune division n'est possible, en raison même du faciès. La partie supérieure de la formation a donné des céphalopodes proches de *Decipia decipiens* et de *Perisphinctes breviceps* Qu., qui indiquent le sommet du Rauracien ou la base de la zone à *I. platynota*.

A Fatima et à Alcobaça (70 km Nord-Est de Torres-Vedras), les polypiers ne jouent plus qu'un rôle secondaire; ils font place à des dépôts littoraux à lamellibranches alternant avec des formations lagunaires. A Vila Nova de Ourem, j'ai distingué quatre de ces alternances. Je n'ai malheureusement pas retrouvé sur le terrain les ammonites citées par Choffat dans ses notes inédites. Elles indiqueraient un niveau élevé, peut-être déjà le Kimméridgien.

Enfin au *cap Mondego* (120 km Nord de Torres-Vedras), au-dessus des couches à nérinées et à polypiers du Callovien supérieur et après une lacune dont l'importance n'a pu être déterminée, viennent des couches d'eau douce ou lagunaires (complexe charbonneux et calcaire à ciment), puis un seul niveau marin à nombreux lamellibranches dans lequel aucune ammonite n'a encore été citée jusqu'à ce jour.

L'étude du Lusitanien typique et de ses variations montre bien que Choffat considérait ce terme comme une accolade commode pour grouper les formations comprises entre le Callovien bien daté (et la lacune oxfordienne dont il n'avait pas vu toute l'importance) et les couches qu'il attribuait au Kimméridgien en raison de leur faune de lamellibranches.

Il est bien établi maintenant que le « Lusitanien portugais » correspond à l'Argovien, au Rauracien et au Kimméridgien *pro parte.* Si l'on désire, après Haug, un terme commode pour grouper les étages Argovien, Rauracien et éventuellement Séquanien, il me paraît plus simple de garder le terme Lusitanien en modifiant légèrement son extension réelle au Portugal (couches de Cabaço, couches de Montejunto, à l'exclusion des marnes d'Abadia). On retrouve ainsi l'idée première de Choffat : désigner par le terme Lusitanien l'ensemble des couches comprises entre l'Oxfordien bien daté et les premières couches kimméridgiennes. On éviterait d'introduire de nouveaux noms dans la nomenclature internationale.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) P. Choffat, *Ammonites du Lusitanien de la contrée de Torres-Vedras,* 1893.

(2) R. Enay, *Comptes rendus,* 247, 1958, p. 2164.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté Catholique, Lyon.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la nature pétrographique des formations dinantiennes de la Serra de Grândola (Portugal).* Note (*) de M. **Daniel Fantinet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Dinantien affleure largement dans la Serra de Grândola. Il s'agit d'une puissante série composée de « schistes et de grauwackes », ainsi que l'avait déjà noté Pereira da Sousa ([1]). L'étude paléontologique a été reprise par M. M. J. Carrington da Costa ([2]) et C. Teixeira ([3]); d'après le travail de M. P. Pruvost ([4]), sur les terrains carbonifères situés plus au Sud du pays (région de Carrapateira), des corrélations furent établies ([2]) : toute la zone de la Serra de Grândola, située entre Melides, Grândola, San Francisco da Serra, Santiago do Cacèm, San Bartolomeu da Serra, est attribuée au Dinantien et très certainement au Viséen supérieur. Tous les auteurs donnent le nom de grauwacke à ces roches viséennes, mais sans définition précise. Les différences pétrographiques des divers échantillons récoltés aux environs des localités citées plus haut sont assez nombreuses, mais macroscopiquement, il est difficile d'établir des distinctions.

Ces roches sédimentaires sont toutes formées d'éléments détritiques : les grains de quartz et de feldspaths sont anguleux, les premiers fréquemment à extinction onduleuse, les seconds souvent très frais. Ce sont donc des grès où la nature du ciment est variable; ainsi cinq grandes catégories peuvent être définies :

1. des *Quartzites*, à ciment nettement quartzeux. De rares cristaux de plagioclases séricitisés (albite), quelques paillettes de muscovite et de biotite chloritisée se remarquent. Ces roches généralement noires contiennent des cristaux de pyrite altérée en gypse. Il est intéressant de noter la faible abondance de limonite. Les bancs de quartzites sont en général très localisés et peu épais;

2. des *Grès feldspathiques*, à ciment siliceux et parfois à îlots de matière interstitielle pélitique. Les principaux minéraux, outre le quartz et les feldspaths (albite), sont la muscovite et la biotite chloritisée. De nombreux grains lithiques, formés de débris de microquarzites et de pélites argilomicacées peuvent être observés. Ces grès feldspathiques passent parfois à de véritables arkoses (apparition d'orthose, proportion notable des feldspaths aux environs de 50 %). La présence constante d'apatite doit être signalée. Toutes ces roches présentent une teinte gris sombre, fréquemment masquée par une coloration brune due à de la limonite ou de la goethite, la limonite borde en certains cas les grains de quartz;

3. des *Grès micacés*, à ciment quartzeux ou quartzo-sériteux. Ils ont une apparence de psammites à lits très nets de muscovite et de biotite chloritisée ou partiellement décolorée. La teneur plus ou moins grande en limonite fait varier la couleur générale du brun au gris sombre;

4. des *Grès* à ciment pélitique, avec une forte abondance de grains lithiques. Ils ne se distinguent des précédents que par leur ciment uniquement quartzo-sériciteux. Très rarement des plages de calcite apparaissent;

5. des *Grauwackes proprement dites*, à grains de quartz à extinction onduleuse, à nombreux feldspaths (orthose, plagioclases séricitisés ou saussuritisés). Tous ces grains, non classés, sont associés à des paillettes de muscovite et de biotite chloritisée, et aussi à quelques cristaux d'apatite et de pyrite. Le ciment est quartzo-sériciteux, à tendance chloriteuse (un minéral, remarquable par sa couleur verte semble être une chlorite du groupe des délessites). En maints endroits, il existe de grandes plages de calcite (d'où une légère effervescence à l'acide). Mais la diagnose de grauwacke est due à l'existence de nombreux débris indéterminables de roches volcaniques et à celle de cristaux d'amphibole. La coloration gris verdâtre ou gris bleuâtre de ces roches est souvent atténuée par une teinte brune donnée par de la limonite (ou de la goethite en nid).

S'intercalent dans toutes ces roches, de nombreux bancs irréguliers de schistes argileux et argilo-micacés, à fins débris anguleux de quartz et de plagioclases; les lamelles de muscovite et de biotite chloritisée s'orientent souvent suivant une direction privilégiée. Le fond est sériciteux et chloriteux. Des cristaux automorphes de pyrite altérée en gypse, de petits remplissages de calcite se remarquent. Ces schistes présentent parfois une microstratification entrecroisée et un granoclassement dans les zones les plus grossières. Leur couleur varie du brun rouge au noir, en passant par le gris verdâtre.

Jusqu'à maintenant aucune pélite calcaire n'a été observée et les schistes à empreintes de *Posidonomya* et de Goniatites (gisement de Sobrado, par exemple) ne peuvent être attribués à des grauwackes de décalcification de type ardennais.

Toutes ces roches sédimentaires détritiques sont recoupées de filons ou de filonnets de quartz très finement recristallisé.

Il faut signaler aussi, dans cette Serra de Grândola, un filon formé par une roche éruptive, très altérée, dont l'affleurement est visible sur la route de Grândola à Melides (N. 261-2), dont les coordonnées sont $x = 160$, $y = 133,9$. Cette roche, dont M. J. Thiébaut a bien voulu examiner les principaux constituants, se présente comme une syénite : en effet, s'y remarquent de l'albite, de l'andésine, de la biotite fort altérée et un ferromagnésien (sans doute une amphibole) épigénisé en un mélange de serpentine, de leucoxène, de chlorite et d'un peu de zoïsite. Il existe aussi de nombreuses baguettes d'apatite et de rares aiguilles de rutile. L'albite (cristallisée en échiquier) n'est pas primaire et résulte peut-être de l'albitisation d'une orthose. Ce dernier phénomène, la formation de chlorite, de serpentine, et de leucoxène résultent d'une phase hydrothermale tardive ou secondaire; de même, l'apparition d'apatite traduit le rôle de la pneumatolyse dans la genèse de la roche originelle.

Outre ces roches éruptives accidentelles, dont les gisements ne sont probablement pas tous connus, la série du Dinantien se trouve formée d'une alternance de grès pélitiques marins (grauwackes proprement dites, avec quelques accidents siliceux : quartzites, grès feldspathiques, grès micacés) et de schistes argileux ou argilo-micacés. Cette formation résulte donc du démantèlement d'un continent émergé; ce trait paléogéographique fut mis en évidence par C. Teixeira (3), mais une étude cartographique très détaillée permettra certainement de la préciser.

(*) Séance du 20 juin 1960.
(1) *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 116.
(2) *Publ. Museu e Lab. Min. e Geol. Fac. Sc. Pôrto*, 2e série, 30, 1943, p. 1-18.
(3) *O Antracolitico Continental Português* (*Thèse*, Pôrto, 1944).
(4) *Comm. Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 10, 1914, p. 1-21.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Observations sur le Paléozoïque plissé et métamorphique du Nord du Sénégal oriental.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bassot** et **Jacques Delpy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le Sénégal oriental, la série stratigraphique du « Falémien » montre qu'il ne s'agit que de Cambro-Ordovicien plissé. Plus à l'Ouest cette série devient métamorphique, montrant qu'une partie au moins attribuée au « Birrimien » doit être rattachée au Paléozoïque. Le Cambrien de cette région peut montrer des faciès volcano-sédimentaires.

La coupe du Kodan, grand marigot affluent de la Falémé au Sud de Kidira, permet de voir la structure du Falémien : il s'agit d'un synclinorium allongé Nord-Sud, prolongement de la bande orientale falémienne de Dalafi-Tiankoye étudiée par J. P. Bassot ([1]). Ici aussi, les formations, à peine ondulées à l'Est de la Falémé, se plissent de plus en plus vers l'Ouest pour aboutir à des plis isoclinaux à très fort pendage Ouest.

Cette coupe, complétée par la coupe classique de la carrière de Kidira, permet de donner la succession stratigraphique (du haut en bas) :

f. Grès blancs.
e. Grès rouges grossiers cataclastiques en gros bancs, vers la base ces grès deviennent plus fins et leurs bancs plus minces.
d. Argilites et pélites, avec passées de grès.
c. Jaspes et pélites (avec des bancs de calcaires).
b. Dolomie à barytine.
a. Tillite.

La comparaison de cette série avec celles établies, soit en Mauritanie ([2]), ([3]), soit au Sénégal immédiatement au Sud ([1]), ([4]). permet d'attribuer cette série au Primaire et particulièrement les grès du Boundou (formations *e* et *f*) aux grès cambro-ordoviciens tectonisés, comme en Mauritanie ([5]).

Les pélites de la formation *d* continuent à affleurer vers l'Ouest, mais l'intensité du plissement est telle qu'on ne peut même plus retrouver les axes des plis déversés, et qu'elles affleurent comme une série monoclinale à pendage Ouest très fort. Les puissances qu'une telle hypothèse impliquerait sont trop fortes et l'on doit interpréter cette structure comme la poursuite des plis isoclinaux reconnus plus à l'Est. Les roches sont de plus en plus modifiées, pour aboutir dans la partie la plus occidentale, vers Youpé Amadi, aux véritables séricitoschistes attribués auparavant au Birrimien. Les bancs de grès interstratifiés, ainsi que les formations supérieures, perdent leur aspect cataclastique désordonné et prennent un aspect étiré et deviennent enfin nettement orientés. Plus à l'Ouest, les grès orientés sont recristallisés, injectés de quartz et passent aux quartzites de Bakel typiques. Le Birrimien du Sénégal oriental, tel que l'a défini

L. Renaud ([6]) comprend bien du Cambro-Ordovicien métamorphique, comme celui de la Mauritanie ([7]), ([8]), ([9]).

Un peu plus au Nord, sur la route Kidira-Bakel, une nouvelle formation prend une extension considérable : ce sont les jaspes rouges, auparavant placés au sommet du Falémien ([10]). Nous les avons toujours observés sous les grès *e* et remplaçant tout ou partie du Cambrien inférieur (formations *a* et *d*). Ils sont associés à des roches volcaniques et pyroclastiques (laves, grauwackes et tufs).

On retrouve ici le fait nouveau mis en évidence par J. P. Bassot ([1]) au Sud-Est du Sénégal : la présence d'un complexe volcano-sédimentaire dans le Cambrien inférieur, avec des roches siliceuses associées à des laves sous-marines.

(1) J.-P. Bassot, *Comptes rendus*, 251, 1960 (à paraître).
(2) C. Bense, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1, n° 2, 1959, p. 128-131.
(3) J. Delpy, *loc. cit.*, (7), 1, n° 2, 1959, p. 123-127.
(4) M. Arnould, J. M. Ayme et R. Guillaume, *Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse).
(5) J. Delpy, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1534.
(6) L. Renaud, *Le Précambrien du Sud-Ouest de la Mauritanie et du Sénégal Oriental* (*Thèse*, Université de Clermont-Ferrand, 1958).
(7) J. Delpy, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1374.
(8) J. Delpy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3035.
(9) J. P. Bassot et J. Delpy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3206.
(10) *Carte géologique au 1/1 000 000e Dakar-Est*, avec notice, Dakar, 1943.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, Dakar.*)

GÉOLOGIE. — *Présence des genres* Ampyx *et* Plumulites *dans le Gothlandien de la bordure nord-est du Tassili N' Adjer : Adrar Ikohahoène (bassin de Fort de Polignac).* Note (*) de M. **Jacques Barlier**, Mlle **Dorothée Le Maître** et M. **Philippe Rogier**, présentée par M. Gaston Delépine.

Au cours d'une mission saharienne, une coupe a été relevée par deux d'entre nous (J. B. et P. R.) dans le Gothlandien de la bordure nord-est du Tassili N' Adjer, à l'Adrar Ikohahoène, à 40 km au Sud de Fort Tarat (coord. : 25° 50′, 9° 12′).

L'Adrar Ikohahoène est une gara argileuse couronnée par une falaise gréseuse. On y peut suivre la série gothlandienne comprise entre le toit des grès définis comme Cambro-Ordovicien et la base des « grès ruiniformes » du Dévonien inférieur.

La coupe, de bas en haut, présente la succession suivante :

1. Argiles indurées, compactes, avec quelques passées silteuses; *e* : 65 m.
2. Alternance de silstones et d'argiles silteuses; *e* : 30 m.
3. Argiles indurées, légèrement micacées; *e* : 167 m.
4. Ensemble argilo-gréseux, micacé, à nombreuses traces d'organismes (pistes de vers ?); *e* : 40 m.
5. Grès ferrugineux à grain moyen ou grossier; *e* : 30 m.
6. Enfin alternance de silstones argileux et de grès fins; *e* : 100 m.

Sur ceux-ci reposent, sans *discordance apparente*, les « grès ruiniformes » du Dévonien inférieur.

Ainsi, le Gothlandien de l'Adrar Ikohahoène atteint une épaisseur totale d'environ 430 m. Seule, la série inférieure argileuse correspondant aux termes 1, 2 et 3 de la coupe a fourni une belle faune de Graptolithes qui a permis de la dater avec précision. Il s'agit de Llandovery moyen et supérieur. Mais les argiles indurées basales ont donné : *Climacograptus rectangularis* Mc. Coy, *C. scalaris* var. *normalis* Lapw., *Monograptus incommodus* Tornq., *Monograptus cyphus* Lapw. (¹) espèces qui indiquent le Llandovery inférieur-extrême base du Llandovery moyen, *M. cyphus* de la zone 18 montant, d'après Miss Elles dans la zone 19 *a*.

De plus, entre les 25 et 43 premiers mètres des mêmes argiles indurées basales, il a été reconnu quelques Brachiopodes Orthisidés, de nombreux Trilobites appartenant tous au genre « *Ampyx* » et des plaques de Turrilépadidés : des *Plumulites*. Ces deux genres n'avaient encore jamais été signalés en Afrique du Nord et au Sahara, le genre *Ampyx* seul était connu au Fezzan occidental (²). Nous donnons ci-après les caractères de ces spécimens qui seront figurés ailleurs.

1. *Ampyx.* — En l'état actuel de nos connaissances, la famille des Raphiophoridæ comprend outre le genre *Ampyx* les deux autres genres : *Raphiophorus* et *Lonchodomas.* D'après Whittington, le genre Radiophorus ne doit être employé que pour le génotype *R. setirostris* (3). Le genre *Lonchodomas* ne paraissant pas devoir s'appliquer aux Trilobites sahariens, nous les rapportons provisoirement au genre *Ampyx* bien que les céphalothorax étudiés présentent des affinités avec celui de *R. setirostris.*

Aucun des exemplaires trouvés ne présente les trois parties du corps en connexion; toutes celles-ci sont désarticulées, les anneaux thoraciques dissociés; pas plus de trois n'ont été trouvés réunis. Il n'est donc pas possible de connaître le nombre des anneaux thoraciques.

Les céphalothorax, beaucoup plus nombreux que les pygidia, sont pour la plupart complets; une dizaine ont été examinés. La forme générale est celle d'un triangle isocèle. Il n'y a pas de limbe visible mais la partie arrière du céphalothorax est bordée sur toute sa largeur d'un bourrelet très prononcé situé dans le prolongement de l'anneau occipital. La glabelle ovoïde, renflée, surplombe les joues et se rétrécit à l'arrière en avant du sillon occipital; elle porte deux à trois paires de sillons latéraux; le lobe frontal se termine par une épine en partie brisée mais dont la longueur était au moins égale à celle de la glabelle. Les joues triangulaires, convexes, sont bien délimitées. Les pointes génales sont brisées et la ligne de suture faciale n'a pas été observée. Les plus grands spécimens mesurent 4 à 5 mm de largeur maximale. La longueur de la glabelle, sans la pointe frontale, varie de 2 à 2,5 mm, sa largeur de 1 à 1,5 mm.

Thorax. — Celui-ci est représenté par des anneaux dissociés, dont la largeur maximale est de 4 à 5 mm, celle de l'axe de 1 mm. Les plèvres sont creusées d'un sillon large et assez profond qui les divise en deux parties inégales.

Pygidium. — Un pygidium complet n'a pas plus de 4 mm de largeur maximale et 1 mm de hauteur. L'axe étant usé en sa partie terminale, trois anneaux seulement ont pu être dénombrés. Les plèvres portent deux sillons profonds, un peu arqués, délimitant une côte médiane très accentuée.

La petitesse de ces fossiles, la dislocation des diverses parties de la carapace, font penser qu'il s'agit de mues correspondant à des stades jeunes.

Ampyx balboi Desio du Fezzan occidental présente un céphalothorax dont les dimensions et les caractères sont très voisins de celui des formes algériennes, mais le thorax et le pygidium de cette espèce sont inconnus. D'autre part, la vérification de certains caractères s'avérant impossible sur la figuration de *A. balboi* nous ne pouvons identifier nos spécimens à l'espèce libyenne.

2. *Plumulites.* — Des plaques de *Turrilépadidés* se rapportant au genre *Plumulites*, accompagnent le Trilobite *Ampyx.* Toutes ces plaques ont une forme triangulaire pointue à l'avant, et leur hauteur varie de 2,6 à 3,3 mm.

Elles sont divisées en deux parties inégales par une carène longitudinale non médiane. L'ornementation est parfaitement conservée.

Conclusions. — De ce qui précède, on peut déduire :

1° Au point de vue *stratigraphique.* A l'Adrar Ikohahoène le Gothlandien est représenté par le Llandovery moyen et supérieur. La présence du Llandovery inférieur n'est pas absolument certaine. Toutefois ce niveau existe — tout au moins son extrême sommet —, comme autorise à le penser la présence de : *Climacograptus rectangularis, C. scalaris* var. *normalis,* jointe à celle de *Monograptus incommodus* et *M. cyphus.*

2° Au point de vue *paléontologique,* le genre *Plumulites* largement répandu en Europe et Amérique du Nord était encore inconnu en Afrique. Sa présence à l'Adrar Ikohahoène complète ce que nous savions de l'extension géographique connue de ce Turrilépadidé.

De même la présence du genre *Ampyx* dans le Llandovery inférieur — extrême base du Llandovery moyen est maintenant reconnue en Algérie. En 1940, Desio signalait sa découverte au Fezzan occidental. *A. balboi* a été recueilli par cet auteur sur la piste automobile de Serdelès à Gat, à 45 km du fort. Il s'y trouve semble-t-il au même niveau stratigraphique qu'à L'Adrar Ikohahoène associé à « *Calymene* » *blumenbachi* et *Climacograptus libycus* Desio (= *Climacograptus* cf. *innotatus* Flamand).

Le genre *Ampyx* est donc à présent connu en deux points de l'Afrique du Nord, de part et d'autre de la frontière libyenne, dans des formations bien datées stratigraphiquement.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) Déterminations de Mlle Willefert.

(2) A. Desio, *Ann. Mus. Stora Naturale,* série P, n° 19, 1940, p. 41.

(3) H. B. Whittington, *J. Paleont.,* 24, n° 5, 1950, p. 553.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Transport des matériaux meubles sur les fonds océaniques.* Note de M. **Nicolas Oulianoff**, présentée par M. Paul Fallot.

En admettant qu'un certain rôle moteur-propulseur des sédiments revient aux « courants de turbidité » sporadiques, l'auteur évoque les « couloirs oscillants » utilisés pour le transport industriel des matériaux et estime l'effet de ces courants comme tout à fait secondaire comparé aux effets de la vibration perpétuelle de la croûte terrestre due aux séismes et microséismes.

La plus grande partie des roches sédimentaires se forme sur les fonds océaniques aux dépens des matériaux terrigènes.

Les moyens de transport naturel des matériaux terrigènes sur les continents et dans la zone littorale des mers sont déjà bien étudiés (torrents, rivières, vagues, marées). Tout autrement se présente le problème du transport du matériel terrigène pondérable vers le large des océans [Twenhofel ([1])].

« Dans de très nombreuses régions des océans... on « carotte » des sables alors qu'on devrait trouver, soit des formations pélagiques, soit l'argile rouge.... L'explication de cette arrivée de sables peu profonds était autrefois impossible.... Il semble qu'il soit normal d'attribuer ces sables aux « courants de turbidité » [J. Bourcart ([2])]. »

Un exposé succinct concernant « les courants de turbidité » a été publié récemment par B. Heezen ([3]), ne retenant qu'une seule démonstration de leur importance. Ce « Full-Scale Experiment » [Heezen et Ewing ([5])], devenu pour ainsi dire « classique » et souvent cité comme argument irréfutable en faveur de l'hypothèse, est le cas du séisme des Grand Banks (1929) qui aurait provoqué un « courant de turbidité ». On présume que, partant des Grand Banks, il se serait manifesté sur une distance de plus de 800 km (450 milles). Les vitesses ont été *calculées* (Heezen et Ewing, 1952) en tenant compte des moments successifs de rupture des câbles télégraphiques. Ces vitesses ainsi calculées dépassent, et de loin, toutes celles qu'on *observe* directement sur les rivières et les torrents les plus impétueux descendants les pentes raides. Or, l'eau mise en mouvement par un accident local (éboulement sous-marin) est rapidement dispersée, et sa force vive amortie. D'autre part, le courant sous-marin largement étalé doit vaincre l'important freinage de la masse d'eau ambiante.

Les calculs des auteurs précités ne sont non plus acceptables au point de vue logique. En effet : on se propose de démontrer la formation de l'énorme et puissant « courant de turbidité » et l'on en calcule les variations de vitesse en admettant comme une vérité déjà acquise que c'était justement ce même courant qui avait produit la rupture successive des câbles.

De même, la comparaison très frappante (Heezen, 1959) des « courants de turbidité » avec les avalanches dans les montagnes est bien malheureuse. En effet, les avalanches poudreuses montrent justement à quel point s'épuise l'énergie du courant d'air surchargé de particules de neige et de glace et combien courtes sont les distances que les avalanches sont capables de parcourir.

Je me permets de faire, ici, une digression dans le domaine de la technique. On étudie, ces derniers temps, de plus en plus attentivement, les effets des vibrations utilisables pour diverses applications industrielles. Mais ce qui nous intéresse ici, c'est l'utilisation des vibrations pour le transport des matériaux meubles dans les mines, carrières, usines, fabriques, magasins, etc. En principe, le transport naturel ininterrompu du matériau est simple. Il est inévitablement basé sur l'effet de la pesanteur. Mais pour que le matériel se déplace par la seule pesanteur sur une distance de quelque 200 m par exemple, il faut le laisser s'écouler d'une hauteur de 100 m au moins. C'est à juste raison que les « couloirs oscillants » introduisant l'effet des vibrations pour le transport des matériaux peuvent être considérés comme une véritable révolution dans le domaine technique. En effet, on arrive à réduire la pente des couloirs oscillants à 2° tout en leur conservant un grand rendement.

L'expérience a montré qu'on assure un débit moyen de 50 à 80 t/h pour un transport sur une longueur de 150-200 m d'un couloir dont l'inclinaison ne dépasse pas 4 %. La simple décomposition du vecteur-pesanteur en deux (frottement et libre écoulement) permet de saisir l'effet de la vibration sur le déplacement du matériel meuble sur une pente de faible déclivité.

Les « couloirs vibrants » n'occupent éventuellement qu'une infime partie de la surface des installations industrielles. Mais le grand « chantier » de la sédimentation marine embrassant les immenses surfaces des fonds océaniques, est tout entier soumis à une vibration générale et cette dernière ne s'arrête jamais. Cette vibration est extrêmement complexe car elle résulte de l'interférence de nombreuses vibrations partielles provenant des séismes et des microséismes. Les quantités d'énergie mises en jeu par ces diverses causes sont énormes. R. Daly ([6]) estime que l'énergie du séisme de Californie de 1906 suffirait pour élever 3 km^3 de roche à une hauteur de près de 2 km, et que celui du Turkestan (1911) a été 26 fois plus puissant. Si ce sont là des cas exceptionnels, en général les séismes moyens sont très fréquents. B. Howell (1959) ([7]) rappelle que Gutenberg et Richter, encore en 1949, avaient calculé que les observatoires existants enregistrent chaque année 150 000 séismes naturels, mais qu'en réalité il en faut admettre un million.

La question se pose évidemment de savoir si les vibrations de la croûte terrestre sont comparables à celles qu'on réalise en pratique dans les « tables à secousses » ou les « couloirs oscillants » ? Il serait inutile de

chercher une comparaison *numérique* des amplitudes ou des fréquences. Les effets de ces facteurs dépendent entièrement du temps.

De même, il est impossible de calculer, en l'état actuel de nos connaissances des séismes et des microséismes, quelle part revient à chacun des deux groupes de vibration de la croûte terrestre dans leur rôle de moteurs assurant le transport, sur le fond océanique, des matériaux sédimentaires.

Néanmoins, ce qui précède nous amène à la conclusion générale suivante :

Divers moteurs, dans la nature, assurent le déplacement des matériaux sédimentaires sur les fonds océaniques. Cependant, le seul qui s'exerce dans le monde entier, le seul qui se trouve en activité perpétuelle, le seul dont la puissance dépasse de beaucoup toutes les autres, est celui qui résulte de l'intégration, à chaque moment donné, de multiples vibrations qui agitent sans cesse la croûte terrestre, y compris, bien entendu, les fonds océaniques.

(1) Twenhofel, *Principles of sedimentation*, 1939.
(2) J. Bourcart, *Problèmes de géologie sous-marine*, 1958.
(3) B. Heezen, *Geoph. J. Roy. Astron. Soc.*, 2, 1959, p. 143.
(4) Ph. Kuenen, *Marine Geology*, 1950.
(5) B. Heezen et M. Ewing, *Amer. J. Sc.*, 250, 1952, p. 849.
(6) R. Daly, *Our mobil Earth*, 1925.
(7) B. Howell Jr., *Introduction to Geophysics*, 1959.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la théorie de Holmberg de l'entretien de la rotation terrestre.* Note de M. **Evry Schatzmann**, présentée par M. André Danjon.

On calcule le temps de relaxation de la rotation terrestre dans le couplage avec l'onde semi-diurne de l'atmosphère terrestre. Ce temps est de l'ordre de 3.10^5 ans.

Nous supposons que l'amplitude q de l'oscillation de l'atmosphère terrestre (onde semi-diurne) est donnée par une équation de la forme

$$\ddot{q} - K\dot{q} + \omega_0^2 q = Q \cos \omega t, \tag{1}$$

où $Q \cos \omega t$ est l'amplitude de la force généralisée, de période ω, due à la rotation de la Terre.

En même temps, la Terre est ralentie par friction due aux marées océaniques et l'on peut poser

$$\frac{d}{dt}\frac{1}{2} I \omega^2 = S\omega - \text{Res}, \tag{2}$$

où $S\omega$ est le terme de friction et Res est le terme d'entretien dû à l'amplitude q.

La solution de l'équation (1) est

$$q = \frac{Q}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + K^2\omega^2} \{ (\omega_0^2 - \omega^2) \cos \omega t - K\omega \sin \omega t \}. \tag{3}$$

On en déduit le déplacement élémentaire, en phase avec l'amplitude $Q \cos \omega t$ de la force

$$dq = \frac{-K \cos \omega t \; \omega \, dt \, Q}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + K^2\omega^2} \tag{4}$$

et le travail de la force Q sur une période

$$\oint Q \, dq = \frac{-\pi K \omega Q}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + K^2\omega^2}. \tag{5}$$

On peut donc écrire l'équation (2) sous la forme

$$I\omega_0 \frac{d\omega}{dt} = S\omega - \frac{\pi K Q \omega}{K^2\omega^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2}. \tag{6}$$

Soit ω_1 la racine de l'équation $d\omega/dt = 0$:

$$S\omega_1 = \frac{\pi K Q \omega_1}{K^2\omega_1^2 + (\omega_0^2 - \omega_1^2)^2}.$$

On a donc la relation

$$K^2\omega_1^2 + (\omega_0^2 - \omega_1^2)^2 = \frac{\pi K Q}{S} \tag{7}$$

et la solution approchée

$$\omega_1^2 - \omega_0^2 = \omega_0^2 - \frac{\pi Q}{KS} - \frac{1}{K^2}\left(\omega_0^2 - \frac{\pi Q}{KS}\right)^2. \tag{8}$$

On développe maintenant au voisinage de ω_1 l'équation (6). On a

$$I\omega_1 \frac{d\omega}{dt} = 2(\omega - \omega_1)\left(1 + \frac{\pi Q}{K^3 S} - \frac{3\omega_0^2}{K^2}\right)S. \tag{9}$$

Compte tenu de l'équation (8), on voit que le terme prépondérant est le terme négatif

$$\frac{\pi Q}{K^3 S} - \frac{3\omega_0^2}{K^2} \simeq -\frac{2\omega_0^2}{K^2},$$

d'où l'on tire

$$I\omega_1 \frac{d\omega}{dt} = -\frac{4\omega_0^2}{K^2} S(\omega - \omega_1). \tag{10}$$

On notera que $I\omega_1/S = \tau$ est l'échelle de temps de la friction des marées océaniques, estimé par Jeffreys à 10^9 ans.

Si l'on compare maintenant l'amplitude de l'onde semi-diurne à l'amplitude q' qu'elle aurait loin de la résonance, on trouve

$$\frac{q}{q'} = \frac{\omega_0^2}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + K^2\omega^2]^{\frac{1}{2}}} = \lambda, \tag{11}$$

où λ est de l'ordre de 30. On calcule alors

$$\omega_1^2 - \omega_0^2 = \omega_0^2 - \frac{\omega_0^4}{K^2\lambda^2}, \tag{12}$$

en supposant ω_1 proche de ω_0. Ceci implique donc

$$\lambda^2 \text{ proche de } \frac{\omega_0^2}{K^2},$$

d'où par conséquent, d'après les valeurs données dans l'hydrodynamique de Lamb,

$$\frac{\omega_0^2}{K^2} \simeq 760. \tag{13}$$

Si l'on pose :

$$\frac{d\omega}{dt} = -\frac{\omega - \omega_1}{\tau'}, \tag{14}$$

on calcule alors, compte tenu de la valeur de $I\omega_1/S = \tau$, la valeur

$$\tau' = 3{,}3 . 10^5 \text{ ans}. \tag{15}$$

Le mécanisme de Holmberg d'entretien de la période de rotation terrestre ne pourrait agir rapidement que si le rapport λ des amplitudes était beaucoup plus grand, ce qui paraît exclu.

Les termes du second ordre trouvés par Danjon dans la variation de la période de rotation terrestre ne ressortent donc pas de ce mécanisme.

(*) Séance du 20 juin 1960.

GÉOPHYSIQUE-GLACIOLOGIE. — *Mesure des mouvements d'un névé par prospection magnétique.* Note (*) de M. **Louis Lliboutry**, transmise par M. Léon Moret.

On peut suivre le tassement et le mouvement du névé à l'aide de tubes d'acier aimanté enfouis dans des trous verticaux. Des mesures avec une BMZ permettent en effet de déterminer très simplement le lieu et la profondeur à laquelle se trouvent ces tubes, ainsi que leur angle avec la verticale.

Pour connaître en détail l'alimentation d'un grand glacier nous avons été amené, entre autres études, à mesurer le tassement et le fluage du névé. En particulier le fluage du névé fausserait, si l'on n'en tenait pas compte, les mesures du fluage du glacier sous-jacent, partant les estimations de l'épaisseur du glacier et du débit de glace à la sortie du bassin d'accumulation. Ce fluage du névé est important ([1]). Il se fait d'ailleurs dans la direction de la pente superficielle locale, alors que le fluage du glacier se fait dans la direction de la pente générale.

Le champ d'expérimentation est le haut de la Vallée Blanche, bassin peu incliné de 1 km² environ, situé vers 3 500 m, au pied du laboratoire de l'Aiguille du Midi. L'accumulation hivernale nette y est de l'ordre de 4 ou 5 m de neige, dont la moitié fond au cours de l'été.

Des balises de 8 m de long, restant émergées d'une année à l'autre, ne peuvent suivre le mouvement du névé sur toute leur hauteur, car une verticale matérialisée dans le névé devient au bout d'un an une ligne très incurvée. Pour une mesure précise, il faut enfouir des témoins, et les rechercher ensuite en creusant un puits de 10 m de profondeur. Pour éviter ces excavations, et pouvoir faire des mesures en de nombreux points du névé, nous avons été amené à enfouir dans le névé des aimants, et à les rechercher ensuite par prospection magnétique.

Les aimants sont des tubes d'acier ordinaire de 7,5 à 10 cm de diamètre, 2 m de long environ, fermés aux deux extrémités de façon que leur densité globale ne diffère pas trop de la densité du névé et à éviter un mouvement différentiel. Ils ont été enfouis à l'automne 1959, dans des trous verticaux forés avec une sonde carotteuse modèle SIPRE, obligeamment mise à notre disposition par le Sous-Comité Antarctique français de l'A. G. I. Ces trous étaient à cette occasion de 5 m, de façon à connaître dès le printemps suivant la sensibilité de cette méthode. MM. Lesbre et Luscan, qui se sont chargés de cette opération, ont auparavant déterminé les moments magnétiques $\mathcal{M}$ à l'aide d'un fluxmètre Grassot.

En mai 1960, les anciennes positions des aimants ont été retrouvées par triangulation, deux théodolites étant placés simultanément aux extrémités de la base de 79 m voisine du laboratoire. A partir de là j'ai effectué une rapide prospection magnétique à l'aide d'une BMZ montée sur un

traîneau léger amagnétique. Elle a permis de déterminer le lieu, une vingtaine de mètres en aval, où l'anomalie sur la composante verticale Z du champ magnétique était maximale. Puis, dans la direction de la plus grande pente locale, sur une quarantaine de mètres, un profil magnétique a été établi.

Le long de ce trajet, la pente est uniforme et faible, si bien qu'on peut confondre l'anomalie ΔZ sur Z avec la composante le long de Oz, perpendiculaire à la surface, du champ créé par l'aimant. En assimilant cet aimant à un doublet, situé en O dans le plan xOz et faisant un angle α avec Oz, en posant $\operatorname{tg}\alpha = t$ et $x/z = \xi$, l'anomalie le long du profil ($y = 0$, $z = \text{Cte}$) vaut

$$\Delta Z = \frac{2\mathcal{M}}{z^3}(1+t^2)^{-\frac{1}{2}}(1+\xi^2)^{-\frac{5}{2}}\left(1+\frac{3t}{2}\xi-\frac{\xi^2}{2}\right).$$

Si l'on porte cette fonction sur un graphique et l'on fait coïncider les maximums (dont l'abscisse est directement accessible à l'expérience) on s'aperçoit que, x étant positif vers l'aval et l'aimant penché vers l'aval, ΔZ juste en amont du maximum est pratiquement indépendant de l'inclinaison $t = \operatorname{tg}\alpha$ de l'aimant. On pourra donc évaluer z à 2 % près par

$$Z_m - Z_{-1} = \frac{1{,}82\,\mathcal{M}}{z^3},$$

Z_m, champ vertical là où l'anomalie est maximale;
Z_{-1}, champ vertical à une distance du maximum, vers l'amont, environ égale à z.

L'allure de l'anomalie vers l'aval permet alors de déterminer α. Si l'on appelle Z_1 le champ vertical à une distance du maximum vers l'aval égale à z, on calculera

$$\frac{Z_1 - Z_{-1}}{Z_m - Z_{-1}} = f(\alpha).$$

α étant connu, l'abscisse exacte de l'aimant est alors déterminée, ainsi qu'une meilleure évaluation de z.

En admettant des mesures à 5γ près, et des moments magnétiques de $0{,}5.10^6$ u. é. m., pour des aimants enfouis à 8 m, z est déterminé à 5 cm près, α à 4° près et l'abscisse de l'aimant à un demi-mètre près. On dispose donc d'une technique bon marché et rapide permettant de suivre les mouvements du névé en de nombreux points jusqu'à une dizaine de mètres de profondeur. Dans la mesure de grandeurs naturelles essentiellement fluctuantes une telle technique est préférable à toute autre plus précise mais que le coût ou la durée rendraient inapplicable en de nombreux points simultanément.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) M. M. MILLER, *Assemblée Générale de l'U. G. G. I. de Toronto*, 4, 1957, p. 437-452.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Magnétisme terrestre à Port-aux-Français (îles Kerguelen). Premiers résultats* (1[er] *octobre* 1957 *au* 28 *février* 1958). Note (*) de M. **Marc Bockel**, transmise par M. Charles Maurain.

Le Comité National pour l'A. G. I., ayant décidé d'élargir à l'occasion de cette manifestation internationale le programme de la base scientifique de Port-aux-Français, chef-lieu de l'archipel des Kerguelen, nous fûmes chargé d'installer une station d'étude classique du magnétisme terrestre en ce point du globe. Étaient à notre disposition un instrument La Cour d'enregistrement lent (déroulement : 15,5 mm/h) et les appareils de mesure absolue : théodolite Chasselon, Q. H. M., B. M. Z., inclinomètre Cambridge.

Les résultats de cette étude portent sur la période des premiers enregistrements à partir du 1[er] octobre 1957 jusqu'au 28 février 1958.

Nous donnerons ici la valeur moyenne des éléments du champ magnétique déterminé à Port-aux-Français et quelques indications sur les principales particularités de ce champ.

A Port-aux-Français, dont les coordonnées géographiques sont 49°21′ Sud, 70°12′ Est et les coordonnées géomagnétiques 56°5 Sud, 127°8 Est, le champ moyen durant le mois de janvier 1958 se décompose de la manière suivante : 0,18710 γ pour la composante horizontale, 0,44000 γ pour la composante verticale et 47°38′ de déclinaison Ouest.

Si l'on considère la variation diurne des moyennes horaires des cinq jours les plus calmes du mois (variation S_q de Chapman) pour la composante horizontale on est frappé par sa forte amplitude (de l'ordre de 80 à 100 γ et atteignant même la valeur de 115 γ en novembre 1957). La variation S_q de la composante verticale est, par contre, très faible (son amplitude est en moyenne de 15 γ) et de forme peu régulière (les heures de ses maximums et de ses minimums diffèrent sensiblement d'un mois à l'autre). Il faut encore remarquer que la variation diurne des valeurs, différence des moyennes horaires de tous les jours du mois avec les cinq jours les plus calmes (variation SD de Chapman qui peut définir un champ de perturbation) est à peu près de même amplitude sur les composantes horizontale et verticale.

L'activité magnétique de jour caractéristique des régions polaires [activité J de P. N. Mayaud ([1]) est présente aux Kerguelen]. Elle a pu être mise en évidence par des critères d'ordre morphologique (les phénomènes qui la constituent sont en général plus rapides que ceux, caractéristiques des régions tempérées, qui relèvent de l'activité de nuit) et par une étude quantitative qui fit apparaître un maximum secondaire d'activité magnétique se produisant l'après-midi. Ce maximum secondaire, et c'est le point aussi qui le distingue du maximum de nuit, présente sa plus forte amplitude au cœur de l'Été austral. Ainsi se trouvent confirmées sur un

cas limite, puisque la latitude de Port-aux-Français est relativement basse, les études de P. N. Mayaud qui prévoyait pour les stations situées en dehors du cercle auroral, en même temps qu'une atténuation progressive du maximum de jour, son décalage dans l'après-midi. Cette agitation de jour, d'autre part, a tendance à s'organiser en mouvements quasi sinusoïdaux de période 3 mm environ, auxquels se superposent généralement des pulsations p_c de faible période visibles sur les magnétogrammes à déroulement rapide. Ces vibrations périodiques peuvent même, en certain cas (particulièrement en janvier) revêtir l'apparence de pulsations géantes (trains de pulsations de période 2 à 3 mm, s'amortissant rapidement). Il semblerait donc que ces pulsations géantes sont, par transition progressive, issues d'un phénomène permanent à savoir l'agitation de jour.

La fréquente apparition d'une baie de forme caractéristique, toujours liée à des phénomènes auroraux, peut constituer une troisième particularité du champ magnétique aux Kerguelen; elle survient généralement entre 21 h et 0 h T. U., c'est-à-dire entre 2 h et 5 h locales et dure en moyenne 2 ou 3 h; son sens est toujours celui d'une diminution en valeur absolue du champ en ses composantes horizontale et verticale; ses flancs sont raides, elle peut être simple ou bien divisée en deux ou trois replis par de grandes indentations; elle est, en tous cas, le siège de vibrations brusques et rapides, en dents de scie, qui ont un aspect caractéristique. Son amplitude est grande sur la composante horizontale; le plus souvent supérieure à 100 γ, elle peut dépasser 400 γ; elle est en général de deux à trois fois plus faible sur la composante verticale.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) P. N. Mayaud, *Terre Adélie*, 1951-1952. *Magnétisme terrestre*, fasc. II : *Activité magnétique dans les régions polaires*, Expéditions polaires françaises.

BIOCLIMATOLOGIE. — *Essai d'interprétation de la variation de la « constante psychrométrique »*. Note (*) de MM. **Roger-Jean Bouchet** et **Charles Riou**, transmise par M. Charles Maurain.

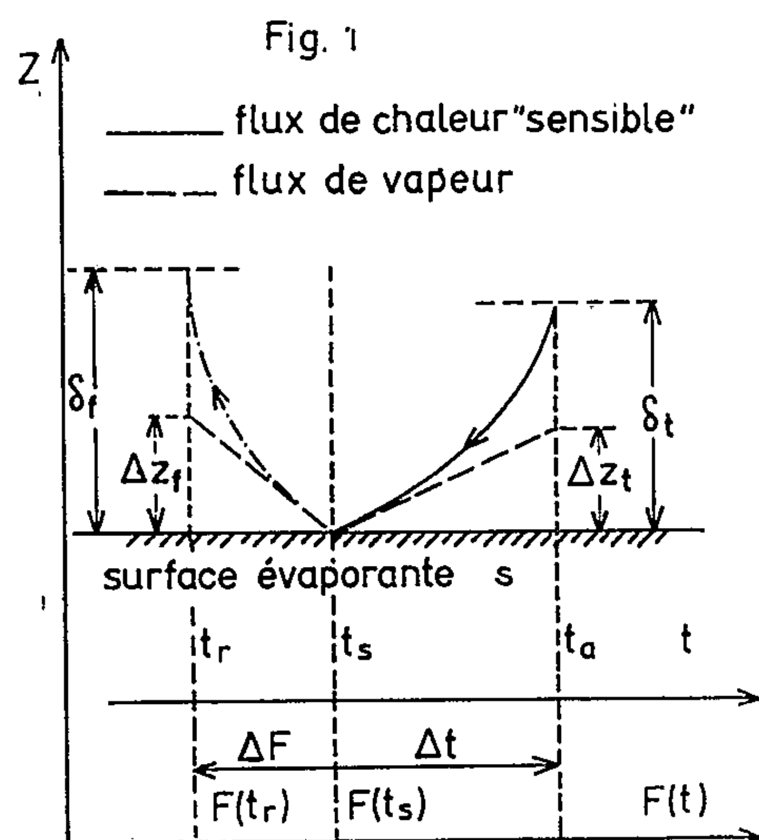
La variation de la « constante psychrométrique » peut s'expliquer par l'énergie parasite due au rayonnement net du thermomètre mouillé. Cet apport de chaleur affecte directement les mesures du point de rosée et permet de calculer l'épaisseur des couches limites équivalentes.

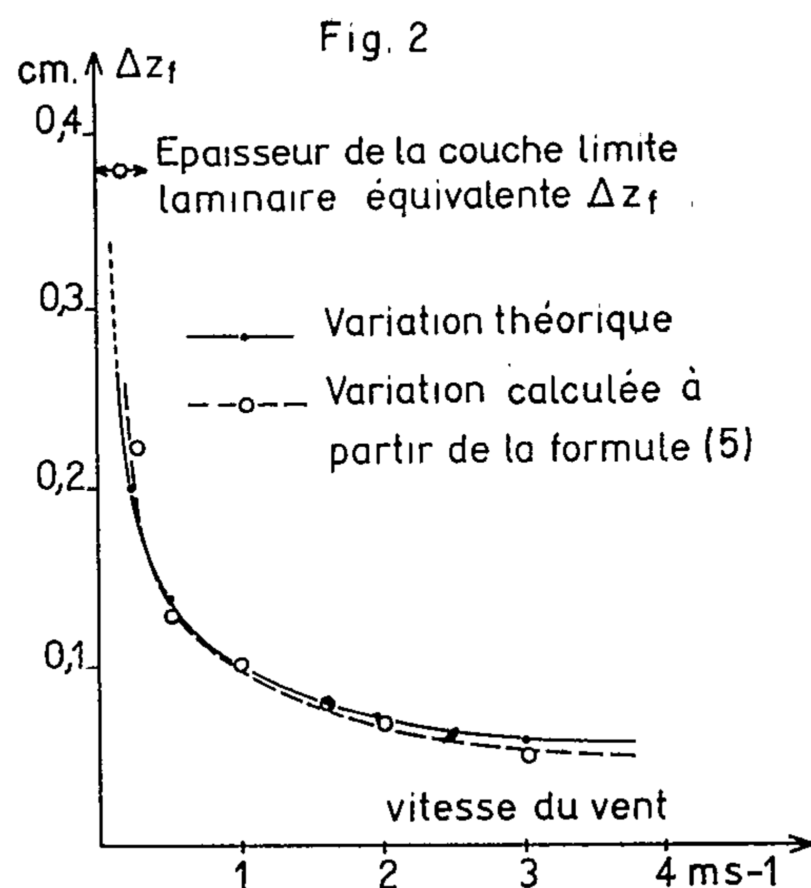
La formule psychrométrique qui dérive de la loi de Dalton est de la forme

$$f = F(t_s) - KH(t_a - t_s) \quad (1)$$

dans laquelle t_a et t_s désignent les températures des thermomètres sec et mouillé, f la tension de vapeur d'eau, $F(t_s)$ la tension maximale de vapeur d'eau à la température t_s, H la pression atmosphérique et K la constante psychrométrique.

On sait que K varie suivant les conditions d'utilisation ([1]) et que pour l'établissement des tables psychrométriques on adopte deux valeurs différentes selon la ventilation.





Les différentes théories émises sur le psychromètre ne permettent pas d'expliquer cette variation de K. En effet, si l'on admet que l'énergie nécessaire à l'évaporation est fournie par le refroidissement de l'air qui s'humidifie, la température t_s devrait être indépendante de la vitesse du vent et K resterait constant. De même, si l'on utilise, au niveau de la couche limite, la constante de Bowen ou la notion de « thermodiffusion », on donnerait à K une valeur également constante et trop faible.

Pour résoudre cette contradiction, on a reconsidéré le problème en se plaçant à l'échelle de la « couche limite laminaire » et en faisant intervenir les échanges de chaleur par rayonnement entre le thermomètre mouillé et le milieu extérieur.

Considérons schématiquement une surface évaporante et ses différentes couches limites. Désignons par δ_f, δ_t, δ_v les couches limites laminaires relatives à la diffusion de la vapeur, à la conduction de la chaleur, à la vitesse du vent (*fig.* 1).

Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire, en régime permanent, que la quantité d'énergie apportée à la surface par rayonnement et par conduction est égale à celle qui la quitte par rayonnement, conduction et évaporation.

Soient t_a, t_r, t_s les températures de l'air, du point de rosée et de la surface évaporante; T_a, T_r, T_s les températures absolues correspondantes, k et D les coefficients moléculaires de conductibilité thermique de l'air et de la diffusion de la vapeur d'eau. En admettant que le thermomètre mouillé et l'enceinte se comportent comme des corps noirs, on a par unité de surface :

$$(2)\qquad -\mathrm{LD}\left(\frac{df}{dz}\right)_s + k\left(\frac{d\mathrm{T}}{dz}\right)_s + \sigma \mathrm{T}_a^4 - \sigma \mathrm{T}_s^4 = 0$$

ou en multipliant par Δz_f que nous appellerons couche limite laminaire équivalente :

$$(3)\qquad -\mathrm{LD}\left(\frac{df}{dz}\right)_s \Delta z_f + k\left(\frac{d\mathrm{T}}{dz}\right)_s \Delta z_f \frac{\Delta z_t}{\Delta z_t} + (\sigma \mathrm{T}_a^4 - \sigma \mathrm{T}_s^4)\,\Delta z_f = 0$$

qui devient

$$(4)\qquad -\mathrm{LD}\,\Delta f + k\,\Delta t\,\frac{\Delta z_f}{\Delta z_t} + 4\sigma \mathrm{T}_m^3\,\Delta t\,\Delta z_f = 0 \qquad \text{avec}\quad \mathrm{T}_m = \frac{1}{2}(\mathrm{T}_a + \mathrm{T}_s)$$

ou encore

$$(5)\qquad \Delta f = \Delta t\left(\frac{k}{\mathrm{LD}}\,\frac{\Delta z_f}{\Delta z_t} + \frac{4\mathrm{T}_m^3}{\mathrm{LD}}\,\Delta z_f\right).$$

L'analogie des phénomènes dans les couches limites permet d'écrire

$$\frac{\Delta z_f}{\Delta z_t} = \frac{\delta_f}{\delta_t} = \sqrt{\frac{\mathrm{D}}{k}},$$

on aura donc

$$(6)\qquad \Delta f = \Delta t\left(\frac{1}{\mathrm{L}}\sqrt{\frac{k}{\mathrm{D}}} + \frac{4\sigma \mathrm{T}_m^3}{\mathrm{LD}}\,\Delta z_f\right)$$

qui n'est autre que l'équation psychrométrique avec

$$(7)\qquad \mathrm{KH} = \frac{1}{\mathrm{L}}\sqrt{\frac{k}{\mathrm{D}}} + \frac{4\sigma \mathrm{T}_m^3}{\mathrm{LD}}\,\Delta z_f.$$

Or Δz_f, à un coefficient de forme près, est une fonction de la vitesse du vent. Un rayonnement net, différent de zéro, du thermomètre mouillé entraîne donc une variation de la constante K avec la ventilation.

On peut également calculer à partir de la formule (7) et des valeurs expérimentales de KH la valeur statistique moyenne de l'épaisseur équivalente de la couche limite laminaire relative à la diffusion et suivre sa variation avec la vitesse du vent (*fig.* 2). On constate que cette courbe coïncide bien avec celle qu'on pouvait déduite des lois relatives à ce phénomène. L'hypothèse émise se trouve donc confirmée et les formules dérivées du type (3) peuvent fournir une valeur approchée de l'épaisseur des différentes couches limites qui constitue une donnée intéressante pour des études écologiques.

Ainsi le rayonnement net d'un thermomètre humide placé dans une enceinte telle qu'un abri météorologique ne doit pas être négligé. Cette source d'énergie complémentaire et parasite permet d'expliquer la variation de la constante psychrométrique selon notamment le coefficient de réflexion des parois, leur température et la vitesse du vent.

Il en résulte des erreurs qui peuvent être appréciables dans la détermination des points de rosée à faible vitesse du vent ou dans la définition d'un invariant thermodynamique des masses d'air.

En outre, la formule (3) permet de mieux comprendre les insuffisances de la formule psychrométrique dans les régions chaudes et sèches. En effet, si dans l'équation (7) on exprime les variations de k, L et D en fonction de la température, on a :

$$\text{(8)} \qquad K \# 590.10^{-6}(1+863.10^{-6}t_s) + 37,332\sigma T_m^3(1-1968.10^{-6}t_s)\,\Delta z_f.$$

On voit que, par vent faible, le second terme est loin d'être négligeable. L'approximation faite en rendant linéaire la fonction σT^4 devient de plus en plus fausse lorsque σT_m^3 s'élève et que T_s s'éloigne de T_a.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) L. PONTIER, *Journal des Recherches du C. N. R. S.*, 46, 1959, p. 1-8; T. KOPCEWICK, *Acta Geophysica Polonica*, 1, n° 2, Warszawa 1953, p. 82-93 (analysé par M. BERNEAU dans *La Météorologie*, 4e série, n° 39, 1955, p. 279).

(*Station Centrale de Bioclimatologie,*
Institut National de la Recherche Agronomique.)

PÉDOLOGIE. — *Note sur l'influence des variations du microclimat du sol dans les processus d'humification.* Note (*) de M. **Philippe Duchaufour**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On appelle souvent « humification » le processus d'évolution de la matière organique des sols qui conduit à la formation de composés colloïdaux, stables, contractant avec les argiles des liaisons plus ou moins étroites. Ce processus paraît passer, le plus souvent, par deux phases : il se forme d'abord des composés solubles, à petite molécule (essentiellement saccharides, acides aminés, polyphénols), qui évoluent ensuite par condensation et polymérisation, vers des composés à grosse molécule insolubles, les constituants de base étant sensiblement identiques aux différentes étapes de la transformation [Jacquin ([1])]. La méthode de fractionnement de Tiurin ([2]) permet précisément de classer ces éléments par degré de polymérisation : acides fulviques libres (F_1), acides fulviques combinés (F_2), acides humiques bruns (H_1), acides humiques gris liés aux argiles par le calcium (H_2), acides humiques gris liés aux argiles par le fer et l'aluminium (H_3) : ces deux derniers termes correspondent sensiblement à un degré égal de polymérisation.

Or plusieurs auteurs ont insisté sur l'importance de la succession de phases d'anaérobiose, suivies de phases d'aérobiose, dans l'évolution de la matière organique [Bétrémieux ([3]), Anstett ([4])]. Les produits solubles incolores, formés dans la première phase, s'insolubilisent et noircissent par polymérisation, au cours de la deuxième phase.

Il convient en outre d'attribuer une influence particulière à la *dessiccation* des colloïdes organiques, qui se produit dans certains cas en saison sèche : Rousseau ([5]) note un changement d'état complet des colloïdes humiques de certains Mull vosgiens en saison sèche : la perméabilité s'accroît considérablement et les agrégats desséchés perdent la faculté de se réhumecter rapidement et de gonfler à nouveau, quand les pluies surviennent. Or ces Mull sont très épais et très bien humifiés. On sait, d'autre part, que des extraits aqueux d'horizon A_0 de podzol, soumis à dessiccation, donnent naissance à des produits insolubles, qui ont les mêmes caractères que les acides humiques ([6]). Il semble donc que la dessiccation intervienne dans le processus de polymérisation et d'insolubilisation des composés organiques.

Ces observations conduisent à accorder une influence considérable aux alternances saisonnières de saturation par l'eau et de dessiccation des humus, dans les phénomènes d'humification : plus les contrastes sont accentués entre les états successifs de l'humus, plus le taux d'humification de la matière organique, d'une part, et le degré de polymérisation des colloïdes humiques, d'autre part, sont élevés.

Ces contrastes peuvent être liés, soit au climat général, soit à des conditions locales de stations.

L'influence du climat général est bien visible, si l'on compare des Mull formés en climat atlantique et ceux formés en climat continental : les premiers ne subissent que de faibles contrastes microclimatiques, ils sont rarement totalement saturés d'eau ou totalement desséchés : l'humification est faible, les horizons humifères sont peu épais (sols bruns forestiers). Les seconds, au contraire, sont soumis à de fortes oppositions entre les périodes hivernales et estivales; lors de la fonte des neiges, l'asphyxie est presque totale : l'humification est beaucoup plus poussée et les horizons humifères sont épais (sols gris forestiers d'U. R. S. S., sols gris-brun podzoliques du nord des U. S. A.).

Les chernozems sont, de tous les sols, ceux dont l'humification est la plus poussée, car ici deux facteurs favorables s'ajoutent : haute teneur en calcium, contrastes microclimatiques accentués, le sol étant, d'après Iarkov [7], complètement saturé d'eau, pendant une courte période à la fonte des neiges, et totalement desséché ensuite. Si on leur oppose les rendzines atlantiques, formées en conditions chimiques semblables, mais soumises à des variations microclimatiques beaucoup moins marquées, le taux d'humification et le degré de polymérisation sont nettement plus faibles dans ces dernières.

L'influence des conditions de station, provoquant des alternances d'hydromorphie et de dessiccation, peut être mise en évidence par l'étude des sols humiques hydromorphes (Gley à Anmoor), ayant évolué par abaissement de la nappe d'eau; ces sols, appelés Smonitza par Kubiena, offrent une analogie remarquable avec les chernozems, à tel point qu'ils sont souvent désignés, en Europe occidentale, par l'expression « pseudo-chernozems »; en effet, l'étude de leur humus, par la méthode Tiurin, montre l'analogie de sa composition avec celui des chernozems : taux d'humification élevé, dominance des acides humiques gris à forte polymérisation; sous l'influence de la dessiccation, l'Anmoor asphyxiant s'est transformé en Mull aéré, à structure grumeleuse très stable.

Composés humiques (% sol sec à l'air).

	Acides fulviques		Acides humiques			Taux d'humification
	libres (F_1).	combinés (F_2).	bruns (H_1).	gris (H_2+H_3).	$\frac{\text{Ac. fulv.}}{\text{Ac. Hum.}}$	(*)
Rendzine pelouse (Loiret).....	0,4	1,1	0,4	0,7	1,4	52 %
Rendzine forestière (Meurthe-et-Moselle)................	1,1	0,4	0,3	1,3	0,94	49 »
Chernozem (Autriche)........	0,7	0,5	0,2	1,3	0,80	80 »
Chernozem (Ukraine)........	0,3	0,6	0,4	2,0	0,38	66 »
Pseudochernozem (Haut-Rhin).	0,3	0,5	0,2	1,8	0,40	88 »

(*) Rapport somme des composés humiques/matière organique totale.

En conclusion, les deux facteurs fondamentaux de l'humification paraissent être la richesse en calcium d'une part, les alternances microclimatiques, hydromorphie puis dessiccation, d'autre part. Ces alternances peuvent être saisonnières et conditionnées par le climat général (climat continental par opposition au climat atlantique). Elles peuvent être également liées à la station et provoquées par le dessèchement périodique de sols à hydromorphie temporaire de surface.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) F. JACQUIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3019.
(2) I. V. TIURIN, *Travaux de l'Inst. des Sols Dokutchaiev*, 38, 1951, 32 pages.
(3) R. BETREMIEUX, *Ann. Agr.*, 3, 1951, p. 193-295.
(4) A. ANSTETT, *VIe Congrès intern. Sc. du Sol*, II, 50, vol. B, Paris, 1956, p. 753-758.
(5) L. ROUSSEAU, *Ann. École Nat. Eaux et Forêts*, 17, n° 1, 1960, p. 13-118.
(6) PH. DUCHAUFOUR et F. JACQUIN, *C. R. Ac. Agric. France*, 27 mai 1959, 4 pages.
(7) S. P. IARKOV, *VIe Congrès intern. Sc. du Sol*, V, 66, vol. E, Paris, 1956, p. 401-405.

(*École Nationale des Eaux et Forêts, Nancy.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Première datation du bassin continental de l'Estrémadoure espagnole.* Note de MM. **Francisco Hernandez-Pacheco** et **Miguel Crusafont-Pairo**, présentée par M. Jean Piveteau.

Jusqu'à présent le bassin tertiaire de l'Estrémadoure espagnole n'a pas été daté. Il s'agit d'une formation continentale en connexion avec celle de Castille (bassin du Tage), mais dans laquelle on peut noter l'absence totale de dépôts de gypse et de calcaire.

Cette formation est constituée par trois niveaux de faciès différents : à la base, des couches argileuses très homogènes rouges et jaunâtres clairs; par dessus, une série arkosique, de couleur jaune avec de fréquentes intercalations de gros cailloutis schisteux (« canturral »); puis le niveau supérieur argileux, parfois marneux par enrichissement calcaire, lequel détermine les « barros » typiques de cette région.

Parfois, entre les deux niveaux inférieurs, il existe une légère surface d'érosion discordante. Dans le centre du bassin, l'ensemble est pratiquement horizontal; à la périphérie, de légers pendanges, de l'ordre de 8 à 10° ne marquent pas une direction précise étant donnée la complexité du socle paléozoïque-granitique sous-jacent.

La formation a une puissance variable qui oscille entre 30 et 160 m; elle repose sur un socle cambro-silurien schisteux, arrasé ou, par endroits sur un granit nivelé en pénéplaine.

On avait supposé jusqu'à présent, que les niveaux inférieurs de cette série sédimentaire était d'âge oligocène moyen, et le niveau supérieur peut-être miocène (*sensu lato*). La découverte, dans les couches argileuses de la base, de quelques restes de Mammifères, permet d'étendre, à l'ensemble de la formation, l'âge miocène. Il y aurait ainsi une relation directe entre le Tertiaire de l'Estrémadoure et celui de Castille, avec toutefois, quelques différences de faciès dues à l'absence, en Estrémadoure, de l'auréole mésozoïque qui permet le dépôt de gypse et de calcaire; le calcaire constitue, en Castille, un niveau supérieur très général et très typique nommé « caliza de los paramos » couronnant les mesetas.

Les restes de Mammifères ont été trouvés près de Plasencia, dans la couche argileuse rouge jaunâtre de la base de la formation; ils appartiennent à une seule forme, très typique et très représentative du Vindobonien inférieur de la péninsule ibérique. Il s'agit de l'Élasmothéridé (plus exactement de l'Iranothéridé) que nous avons décrit en 1947, pour la première fois en Espagne, à partir de « *Rhinoceros* » *matritensis* Prado [1], sous le nouveau nom de genre *Hispanotherium.*

Ce genre se caractérise par la présence de molaires modérément hypsodontes avec du cément externe et interne comblant les vallées, aux caractères primitifs par rapport à ceux de la sous-famille, mais dans lesquels

on peut cependant reconnaître une ébauche de plissement de l'émail; le protocône est typiquement étranglé. Ces dents diffèrent de celles d'*Iranotherium* par la faiblesse de la *crista* et par la présence d'un crochet assez fort. Sur les molaires inférieures fraîches, on peut observer un métaconide isolé, en forme de colonnette.

Les matériaux recueillis près de Plasencia consistent en deux troisièmes molaires supérieures typiques, appartenant au même individu, quelques fragments de molaires dont les caractères sont bien ceux d'*Hispanotherium* et quelques éléments du squelette parmi lesquels, un pyramidal et une extrémité proximale de tibia.

Typiquement, *Hispanotherium* provient du Vindobonien inférieur de Madrid (Puente de Toledo); le genre a été retrouvé au Portugal, dans le gisement de Quintanelas, près Sabugo, avec une faune nettement vindobonienne, et à Casul Chitas, en 1958, par MM. Viret et Zbyszewski. *Hispanotherium* est donc une forme ubiquiste du Vindobonien inférieur de l'aire castillane.

(*) Séance du 20 juin 1960.
(1) M. CRUSAFONT et J. F. VILLALTA, *Las Ciencias*, Ano XII, nº 4, Madrid, 1947.

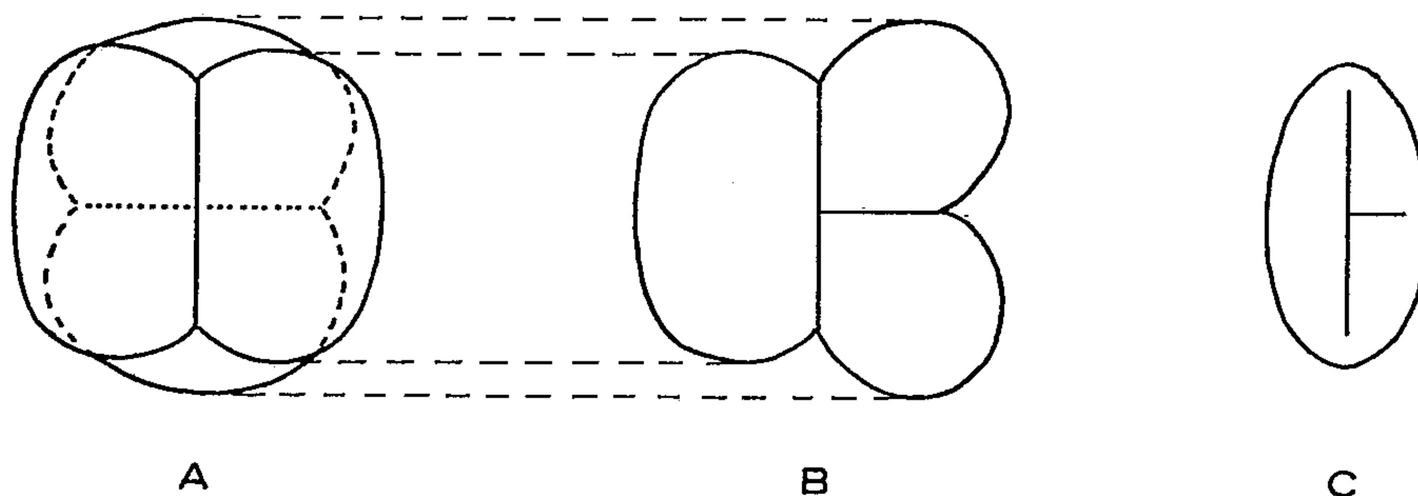
PALÉOBOTANIQUE. — *Sur un mode d'accolement des « spores » dans la tétrade, nouveau pour les spores palézoïques.* Note (*) de MM. **Jacques Danzé** et **Jean-Pierre Laveine**, transmise par M. Paul Corsin.

Des tétrades, du type connu chez les végétaux actuels sous le nom de « hexaédriques » ont été recueillies pour la première fois dans le terrain houiller au cours d'analyses palynologiques de charbons du Nord de la France. Elles correspondraient à des pollens de Ptéridospermophytes.

Jusqu'à présent, les spores et pollens provenant du terrain houiller ont été divisés en deux grands groupes déterminés par leur mode d'accolement dans la tétrade. Les tétrades ainsi formées correspondent toutes au type « tétraédrique », à l'intérieur duquel on reconnaît tout d'abord l'allure *trilete* : les quatre spores de la tétrade étant groupées autour d'un point commun, chaque spore est en contact avec ses trois voisines et les limites entre les trois surfaces de contact ont une forme en Y caractéristique. L'autre type est dit *monolete* et concerne les spores qui, dans la tétrade, sont accolées autour d'un axe commun. Chaque spore possède alors seulement deux surfaces de contact qui sont séparées par une crête simple : la crête monolete. Aucun mode d'accolement autre que ceux-ci n'a été décrit jusqu'à présent au sujet des sporomorphes carbonifères. Potonié et Kremp ([1]), dans leur Ouvrage d'ensemble sur les « spores dispersées » du houiller, en 1955, citent uniquement les marques tri- et monoletes. Dijkstra en fait autant en 1946 ([2]) et Alpern ([3]) reprend également les mêmes divisions. Cependant, ce dernier auteur signale ([4]) que le genre *Crassosporites* (monolete) peut présenter quelquefois, et plus particulièrement chez *Crassosporites triletoides* Alpern une marque pseudo-trilete due à la présence, sur la crête monolete, d'une « ramification transversale plus ou moins nette et plus ou moins longue, constituant la troisième branche de l'Y ». Alpern ne donne toutefois pas d'explication à ce caractère anormal.

Or, l'un de nous (J.-P. L.) a découvert récemment, au cours d'analyses palynologiques concernant des charbons du Nord de la France, des spores accolées en tétrade selon un mode jusqu'à présent inconnu dans le terrain houiller. Il s'agit de quatre spores, disposées deux à deux de façon monolete, mais les arêtes de contact des deux dyades forment une croix. Dans ces conditions, chacune des spores montre une crête composée, d'allure tout à fait particulière : une grande marque longitudinale droite, correspondant à la ligne de contact dans la dyade, et une deuxième marque transverse, pratiquement perpendiculaire à la première en son milieu et résultant de la position en croix des deux dyades. Cet aspect est, sans aucun doute, celui qui a été observé par Alpern chez *Crassosporites triletoïdes.*

Cependant, si cet assemblage était inconnu chez les spores et pollens houillers, il n'en était pas de même chez les végétaux actuels. Parmi les cinq types de tétrades figurés par Erdtman ([5]), celui appelé tétrade hexaédrique lui est rigoureusement semblable. Nous avons donc la preuve de l'ancienneté de cette forme qui se trouve avoir des représentants du même âge que celui des tétrades tétraédriques où l'on range simultanément les spores triletes et monoletes. De ce fait, les « spores » constituant les tétrades hexaédriques peuvent prétendre à porter une dénomination particulière, au même titre que les spores tri- ou monoletes, et nous proposons pour elles le terme *dilete* qui nous semble bien traduire la forme particulière de la marque apicale. Ce nouveau nom correspond *de facto* à une nouvelle *turma* dans le tableau général de classification morphographique des « spores » carbonifères.



Tétrade hexaédrique. Dessins schématiques. (G × 500 environ.)
A et B, vues orthogonales d'une tétrade montrant la disposition croisée des deux dyades; C, spore isolée avec sa marque dilete.

Enfin, étant donné que Erdtman signale que les tétrades hexaédriques sont souvent trouvées chez le genre *Picea*, il semblerait que les habitus identiques recueillis au Carbonifère pourraient provenir de Préphanérogames (Ptéridospermophytes) plutôt que de Cryptogames vasculaires. Nous aurions donc une indication supplémentaire de la position systématique de ces formes diletes qui seraient des pollens.

Toutes les tétrades hexaédriques recueillies proviennent de la base du faisceau d'Ernestine, assise de Bruay (Westphalien C) du Bassin houiller du Nord et du Pas-de-Calais; les spores constituant ces tétrades présentent une ornementation qui les rapprocherait du genre trilete *Punctatisporites* sans, toutefois, qu'aucune assimilation puisse être envisagée.

(*) Séance du 20 juin 1960.

([1]) *Palæontographica*, Bd. 98, 1955, Abt. B, T. 1.

([2]) *Mededel. v. d. geol. Stichting*, C, III, 1, n° 1, 1946.

([3]) *Contribution à l'étude palynologique et pétrographique des charbons français* (*Thèse*, Paris, 1959).

([4]) B. Alpern, *loc. cit.*, 1959, p. 155.

([5]) *An introduction to pollen analysis*, Waltham, U. S. A., 1954.

TAXONOMIE VÉGÉTALE. — *Biosystématique de quelques* Spergularia *méditerranéens*. Note (*) de M. **Paul Monnier**, transmise par M. Louis Emberger.

Spergularia salina, taxon polymorphe à aire très vaste, formant de nombreuses races tétraploïdes ($2n = 36$), coexiste dans certaines stations du bassin méditerranéen, avec un taxon inconnu jusqu'ici, diploïde ($2n = 18$), que nous appelons *Spergularia tangerina* sp. nov. Celui-ci est probablement apparenté phylogénétiquement au *S. salina*.

L'étude biosystématique des *Spergularia* nous a révélé des faits nouveaux touchant la morphologie, la cytotaxonomie et la biogéographie des taxa méditerranéens.

Nous désirons présenter ici quelques résultats concernant une « espèce collective » : *Spergularia salina* Presl [*S. marina* (L.) Griseb. *sensu auctor. plur.*].

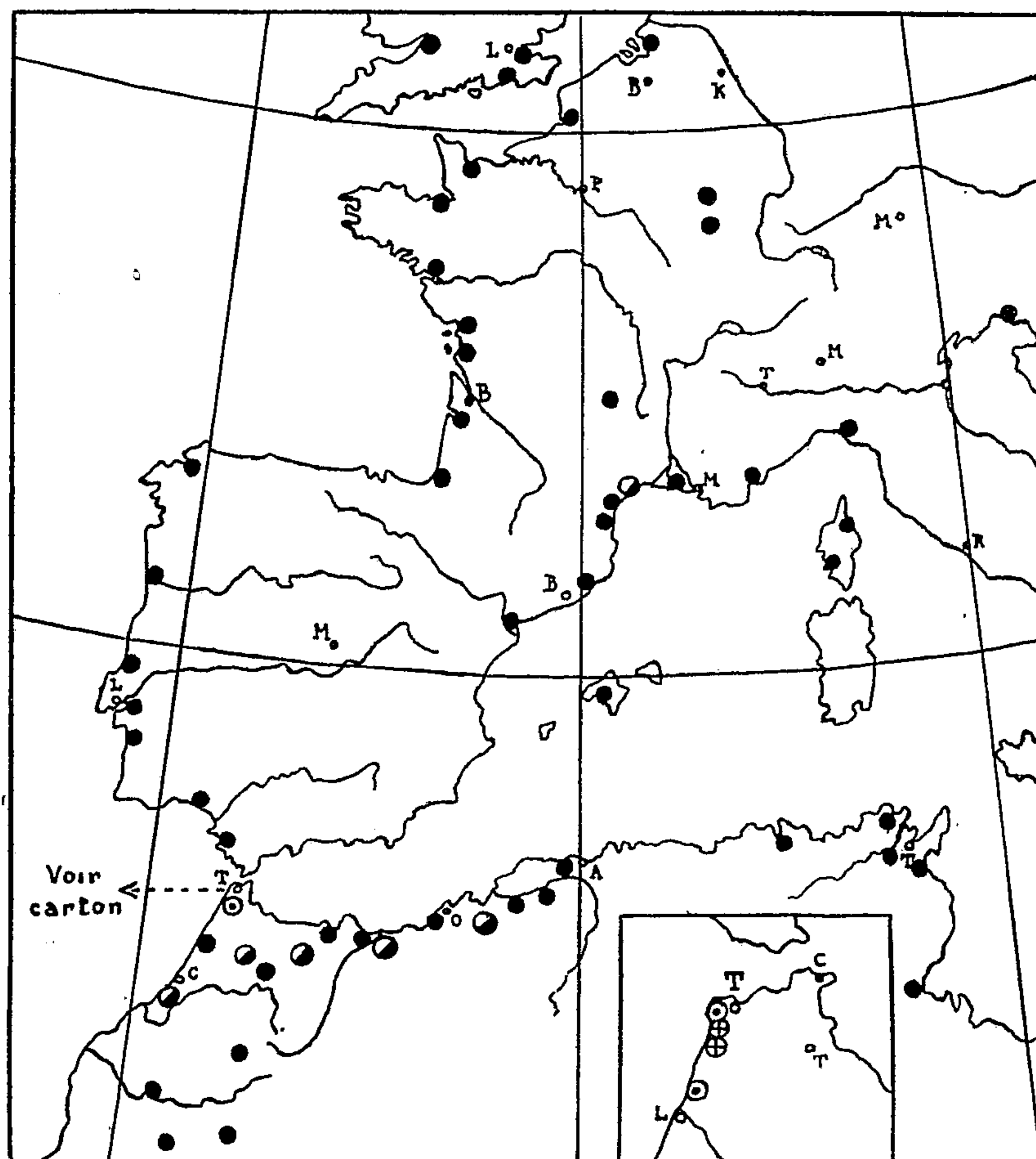
Cette espèce est souvent confondue avec *Spergularia marginata* Kittel [*S. media* (L. Presl) *sensu auctor. plur*]., en raison de certaines ressemblances et d'un habitat commun (biotopes salés d'une grande partie de l'hémisphère Nord). Mais ces deux taxa sont, en réalité, parfaitement distincts, ainsi que nous l'avons montré antérieurement ([1]). Par ailleurs, nos recherches, corroborées par celles de Ratter ([2]), nous ont prouvé qu'ils étaient génétiquement complètement séparés.

Les résultats que nous présentons découlent de nombreuses observations, sur le terrain, de populations naturelles et de cultures expérimentales durant plusieurs années.

Le binome *Spergularia salina* Presl (*sensu amplo*) couvre les nombreuses formes d'un taxon très polymorphe et répandu dans les associations les plus halophiles du littoral et de l'intérieur des terres, de la Scandinavie aux oasis sahariennes. Son autogamie quasi exclusive a favorisé la fixation de nombreuses races, sexuellement isolées et plus ou moins localisées. Celles-ci ne diffèrent, le plus souvent, que par des caractères minimes qui ne justifient pas la création de variétés ou de sous-espèces. Par ailleurs, les auteurs — Blackburn ([3]), Rohweder ([4]), Nordenskiöld ([5]), M. Rodriguez ([6]), Blackburn et Morton ([7]), Ratter ([2]), etc. — ayant effectué des comptages chromosomiques sur *S. salina* ont tous trouvé $2n = 36$. Ce caryotype tétraploïde ($x = 9$) a été vérifié par nous sur du matériel d'origine très variée : Danemark, Hollande, Grande-Bretagne, France, Péninsule ibérique, Afrique du Nord.

Cependant, dès 1955, notre attention fut attirée par des populations de la région de Tanger où de nombreux individus montrent une amplitude de variation plus étendue, comme l'ont confirmé l'analyse biométrique et l'étude de certains caractères morphologiques (ramification plus grande

de l'inflorescence, réduction des fleurs, importance des papilles tégumentaires de la graine). Ces individus « anormaux » représentent un taxon distinct, diploïde, avec $2n = 18$, qui sera décrit sous le nom de *Spergularia tangerina* sp. nov.



● S. salina (pop. pures) ⊕ S. tangerina (pop. pures)

Populations mixtes (◒ S. salina dominant
Salina + tangerina (⊙ S. tangerina dominant

Fig. 1. — Répartition de quelques populations de *S. salina* et *S. tangerina* dans le bassin occidental de la Méditerranée et la péninsule tingitane (carton *en bas à droite*). Légende des signes annexée à la carte.

Plus que la différence dans le caryotype — pourtant généralement significative chez *Spergularia*, où le nombre chromosomique varie peu — les relations synchorologiques et synécologiques entre les deux taxa sont intéressantes : en effet, dans le Tangérois, au bord des « merjas » littorales, *S. tangerina* diploïde domine nettement son concurrent tétraploïde, parfois jusqu'à l'exclure de certaines stations ; lorsqu'il y a coexistence, il le dépasse

plus ou moins en abondance et en vigueur. Au contraire, dès qu'on s'éloigne de la péninsule tingitane, un rapport inverse s'établit : *S. tangerina*, dans des groupements halophiles où domine *S. salina*, est toujours plus réduit (jusqu'à 4 ou 5 fois plus petit), moins abondant, souvent très rare ou absent. Nous avons observé ces faits en de nombreux points (région de Fès, Maroc oriental, Oranie et même France méridionale); ici *S. tangerina* paraît véritablement relictuel. La carte ci-jointe (*fig.* 1) résume ces données biogéographiques.

Le curieux balancement dans la dominance de ces deux taxa sympatriques tient probablement à des facteurs d'ordre écologique et bioclimatique; il est sans doute également lié à leurs relations de parenté phylogénétique. Sur ce dernier point, des expériences en cours viendront confirmer (ou infirmer) l'hypothèse très vraisemblable d'une filiation de *S. salina* à partir de *S. tangerina* par auto- ou plutôt allopolyploïdie.

(*) Séance du 20 juin 1960.
(1) *Bull. Soc. sc. nat. phys.*, Maroc, 25, 1955, p. 145-163.
(2) *A cytogenetic study* in *Spergularia* (*Thèse Ph. Doct.*), Liverpool, 1959.
(3) *Proc. Univ. Durham Phil. Soc.*, 9, 1933, p. 84-90.
(4) *Beih. Bot. Zentralbl.*, 59, n° 2, 1939, p. 1-58.
(5) *in* A. et D. Löve, *Bot. Notiser.*, 27, 1942, p. 18-59.
(6) *Contribuçao para o conhecimento cariologico das halofitas e psamofitas litorais. Dissert.* (*Thèse*), Coïmbra, 1953.
(7) *New Phytolog.*, 56, 1957, p. 84-90.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

MYCOLOGIE. — *Sur des caractères particuliers de* Madurella mycetomi *et de* Madurella americana : *besoins en soufre et en leucine.* Note de M. **Gabriel Segretain** et Mme **Geneviève Segretain** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

La leucine est facteur de croissance pour *Madurella americana* Gammel. L'isolement de mutants spontanés de *Madurella mycetomi* n'utilisant pas le soufre du sulfate, permet de vérifier que pour être métabolisé, le sulfate doit être réduit en sulfite et thiosulfate.

Madurella mycetomi est l'agent le plus fréquent des mycétomes fongiques. En étudiant un grand nombre de souches de ce champignon conservées en collection ou provenant d'isolements récents, nous avons remarqué que de nombreuses souches peuvent donner des variants : un variant apparaît en un point de la colonie en culture et est reconnaissable à une morphologie macroscopique particulière. A partir d'une même souche, huit variants différents ont pu ainsi être isolés.

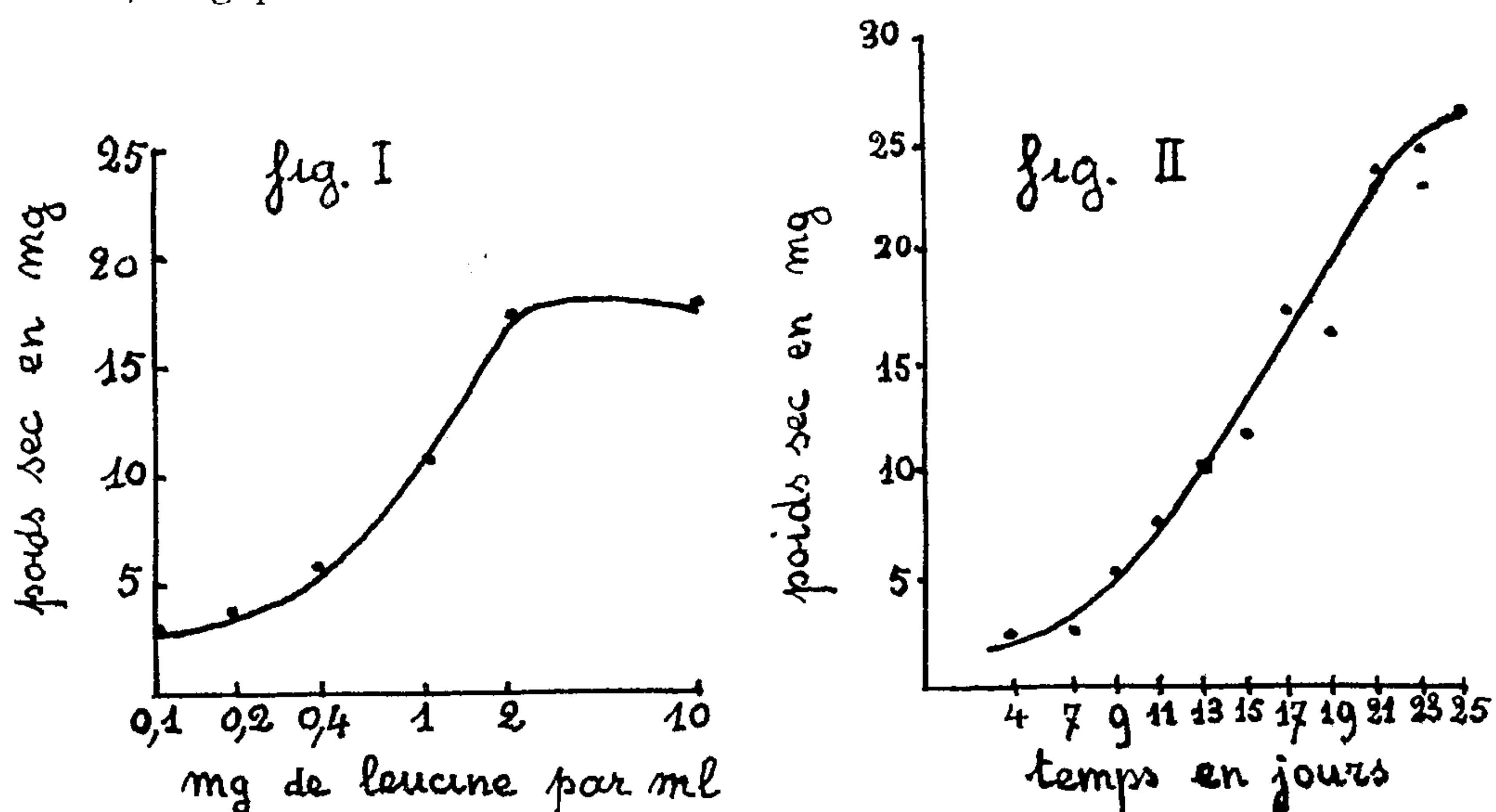
L'azote minéral est bien utilisé par ces champignons. Cependant, une souche et deux variants ne donnent sur azote minéral, urée ou asparagine, qu'un développement très faible semblable à celui sur milieu sans azote. Il s'agit d'une part d'une souche isolée et décrite par Gammel et coll. (2) sous le nom de *Madurella americana*, reçue de Mackinnon et portant le n° 64 de la collection du Service de Mycologie de l'Institut Pasteur, d'autre part de deux variants de souches de *Madurella mycetomi* reçues de la collection du « London School of Hygiene », portant les nos A 209 et A 216 de cette collection et isolées en 1953 et 1954 par Abbott au Soudan.

Ayant vérifié que les vitamines du groupe B étaient sans action sur la croissance de ces champignons, nous avons pensé que ces souches avaient des besoins particuliers en acides aminés et avons ajouté alors, soit de l'hydrolysat de caséine, soit les acides aminés séparément ou tous ensemble (0,2 g % pour les acides racémiques et 0,1 g % pour le glycocolle et les acides de la série *l*) au milieu de base suivant : KH_2PO_4, 0,36 g; Na_2HPO_4, 1,42 g; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,60 g; KCl, 1 g; solution d'oligoéléments de Berthelot, 10 gouttes; glucose pur, 10 g; gélose lavée, 15 g; eau distillée dans le pyrex, 1 000 ml. Les ensemencements de ces trois champignons sur ces milieux nous ont donné les résultats suivants :

Madurella americana se développe sur l'hydrolysat, sur les acides aminés réunis et sur le milieu contenant de la leucine; sur les milieux contenant d'autres acides aminés, la croissance du champignon est très faible, semblable à celle sur milieu sans azote. Par culture de ce champignon à 30° sur le même milieu de base que précédemment mais non solidifié par la gélose, on mesure, par pesées du champignon récolté et séché à 100°, la crois-

sance de *M. americana* en fonction de la concentration en leucine et, pour une quantité donnée de leucine, en fonction du temps de culture.

Après 14 jours de culture, la croissance du champignon devient manifeste à partir de 400 μg de leucine par millilitre; la courbe de croissance atteint un plateau pour 2 000 μg de leucine par millilitre et le poids sec de la récolte est alors 17,3 μg pour 20 ml de milieu (*fig.* 1). En présence de 1 g d'asparagine par litre de milieu de base et de quantités variables de leucine, après 10 jours de culture, la croissance du champignon commence à apparaître pour 16 à 20 μg de leucine par millilitre; elle atteint un plateau entre 1 000 et 2 000 μg/ml et la quantité de mycélium sec formé est alors de 35,3 mg pour 20 ml de milieu.



En présence de 1 g de leucine par litre de milieu, les courbes de croissance des champignons en fonction du temps montrent que, si cet acide aminé est la seule source d'azote, la phase exponentielle de croissance commence vers le 7e jour et un plateau semble atteint vers le 25e jour de culture, le poids de la récolte atteignant 26,4 mg pour 10 ml de milieu (*fig.* 2); si l'on ajoute 1 g d'asparagine par litre de milieu, la phase exponentielle de croissance du champignon débute vers le 5e jour et se poursuit jusqu'au 16e jour où la récolte du mycélium sec atteint 40,4 mg pour 20 ml de milieu.

Les variants des souches de *Madurella mycetomi* n^os^ A 209 et A 216 repiqués sur les milieux aux acides aminés se développent bien sur la cystéine et la méthionine, ainsi que sur l'hydrolysat de caséine et sur le milieu contenant tous les acides aminés. Ces variants n'exigent donc pas pour leur croissance un acide aminé déterminé, mais ils ont probablement un besoin particulier en soufre car les deux acides aminés, cystéine et méthionine, contiennent tous deux du soufre. Ceci fut vérifié en cultivant ces deux champignons sur un milieu de base gélosé semblable au précédent,

mais où l'on a supprimé l'apport d'oligoéléments (source de soufre sous forme de sulfate) et en remplaçant le sulfate de magnésium par $MgCl_2 6H_6O$, 0,5 g/l. On a alors supplémenté ce milieu de base fractionné, avec les sources de soufre suivantes à la concentration de 0,078 g de soufre pour 1 000 ml de milieu, chaque fraction de milieu recevant une source de soufre : sulfate ($Na_2SO_4 10 H_2O$), sulfite ($Na_2SO_3 7 H_2O$), thiosulfate ($Na_2S_2O_3 5 H_2O$), hydrosulfite ($Na_2S_2O_4$), trithionate ($Na_2S_3O_6$), tétrathionate ($Na_2S_4O_6$ et $K_2S_4O_6$), sulfure ($Na_2S 9H_2O$).

Le variant A 216 se développe bien sur sulfite, thiosulfate, hydrosulfite, trithionate et sulfure. Le variant A 209 ne se développe qu'en présence de thiosulfate, d'hydrosulfite, de trithionate, de tétrathionate de potassium et de sulfure. Le premier de ces variants a donc perdu la capacité d'utiliser le sulfate et le second n'utilise pas en outre le sulfite.

En conclusion, la plupart des souches de *Madurella mycetomi* présentent de nombreuses variations ou mutations; deux variants ont manifesté des besoins particuliers en soufre, en utilisant seulement les formes moins oxydées que le sulfate. Ceci confirme les travaux réalisés par Hockenhull ([3]) sur des mutants provoqués d'*Aspergillus nidulans* : pour être utilisé le soufre du sulfate doit être réduit par voie enzymatique en sulfite, puis en thiosulfate. D'autre part, *Madurella americana* décrit par Gammel et coll. et identifié à *Madurella mycetomi* par Mackinnon présente un besoin en leucine qui est facteur de croissance pour ce champignon. Pour cette souche, nous sommes en désaccord avec Mackinnon qui trouve que *M. americana* se développe sur azote minéral, sur l'asparagine et sur l'urée ([4]), ([5]). Il est alors probable que nous avons étudié un mutant, — leucine, — de la souche originelle.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle A. Arcouteil.

([2]) J. Gammel, H. Miskdjan et H. S. Thatcher, *Arch. Derm. Syph.*, 13, 1926, p. 66-67.

([3]) D. J. D. Hockenhull, *Biochim. Biophys. Acta*, 3, 1949, p. 326-335.

([4]) J. E. Mackinnon, L. V. Ferrada et L. Montemayor, *An. Fac. Med. Montevideo*, 34, 1949, p. 231-300.

([5]) J. E. Mackinnon, *An. Fac. Med. Montevideo*, 36, 1951, p. 197-210.

(*Service de Mycologie et de Physiologie végétale, Institut Pasteur, Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude de la reproduction sexuée chez* Araucaria araucana. Note (*) de M. **Michel Favre-Duchartre**, présentée par M. Roger Heim.

Cette étude précise l'insertion dans le temps du cycle biologique des *Araucaria araucana* se développant en France, un test morphologique de la méiose ♂, certains caractères du pollen et des tubes polliniques, le nombre final des noyaux haploïdes ♀ libres et les circonstances qui provoquent le passage des prothalles ♀ à l'état alvéolaire, le développement des archégones et des proembryons.

A notre connaissance, le cycle biologique du genre *Araucaria* n'a pas été étudié depuis les publications de Thomson [1] et [2], Lopriore [3], Seward et Ford [4], Burlinghame [5] et Johansen [6] et seuls deux de ces travaux [1] et [4] concernent l'espèce *A. araucana* (= *imbricata*).

Ce conifère dioïque d'origine chilienne produit, en France, des graines fertiles quand les cônes ♀ [7] ont été pollinisés en temps voulu. La figure 1 permet de dater les principales phases du déroulement des gamétogénèses ♂ et ♀ et celles de l'embryogénèse.

La méiose ♂ s'accompagne de modifications morphologiques décelables à l'œil nu : au moment de son accomplissement, le calibre du tissu sporogène de chaque sac pollinique augmente d'environ 10 μ; les microsporanges, ainsi gonflés, sont pressés les uns contre les autres au point de rester incorporés au cône ♂ quand on rompt par traction le microsporophylle qui les porte, au lieu d'être entraînés avec lui. Pendant la quinzaine de jours qui précède l'anthèse, les cônes ♂ s'allongent d'environ 4 cm, passant de 6,5 à 10,5 cm environ. Ce soudain et ultime accroissement n'affecte pas les cônes séparés de l'arbre et maintenus dans une pièce d'habitation, conditions dans lesquelles ils libèrent leur pollen 5 jours avant les cônes portés par l'arbre. Le pollen récemment libéré a une densité de 0,6, c'est-à-dire double environ de celle du pollen de *Pinus Laricio* [*cf.* Durham [8]]. Il est constitué de grains sphériques d'environ 70 μ de diamètre. Nous y avons compté de 40 à 45 noyaux d'environ 5 μ, libres dans un cytoplasme très riche en grains d'amidon. Un noyau reproducteur, Feulgen-positif comme les noyaux libres mais plus volumineux (9 μ), est inclus dans une cellule globuleuse au cytoplasme dense, dépourvue d'amidon.

Le sommet du nucelle émerge librement hors de l'enveloppe ovulaire (*fig.* 2, 3 et 4), acquerrant de bonne heure une forme en crochet. Le prothalle ♀, formé au mois d'avril d'une première année (*fig.* 1 et 3), reste à l'état cénocytique pendant l'été et l'hiver suivants. A la suite de 10 mitoses, ainsi échelonnées sur 10 mois et affectant chaque fois la totalité des noyaux libres, le nombre de ces derniers culmine à 1024 (c'est-à-dire 2^{10}). Les premières journées chaudes de la fin de l'hiver déclenchent alors le passage du prothalle ♀ à l'état alvéolaire, puis cellu-

laire. Cette transformation s'effectue en 30 h dès le 1er février, dans des cônes ♀ séparés de l'arbre et transportés dans une pièce d'habitation où la température est de 20°.

Les archégones, dont le nombre varie de 5 à 10, se différencient au sommet micropylaire du prothalle cellulaire avant même qu'il n'ait comblé sa cavité centrale (*fig.* 4). Leur situation est primitivement marginale, mais, à maturité, le prothalle s'est développé au-dessus d'eux sur une épaisseur de 300 à 400 μ (*fig.* 5), ménageant un puits reliant la périphérie

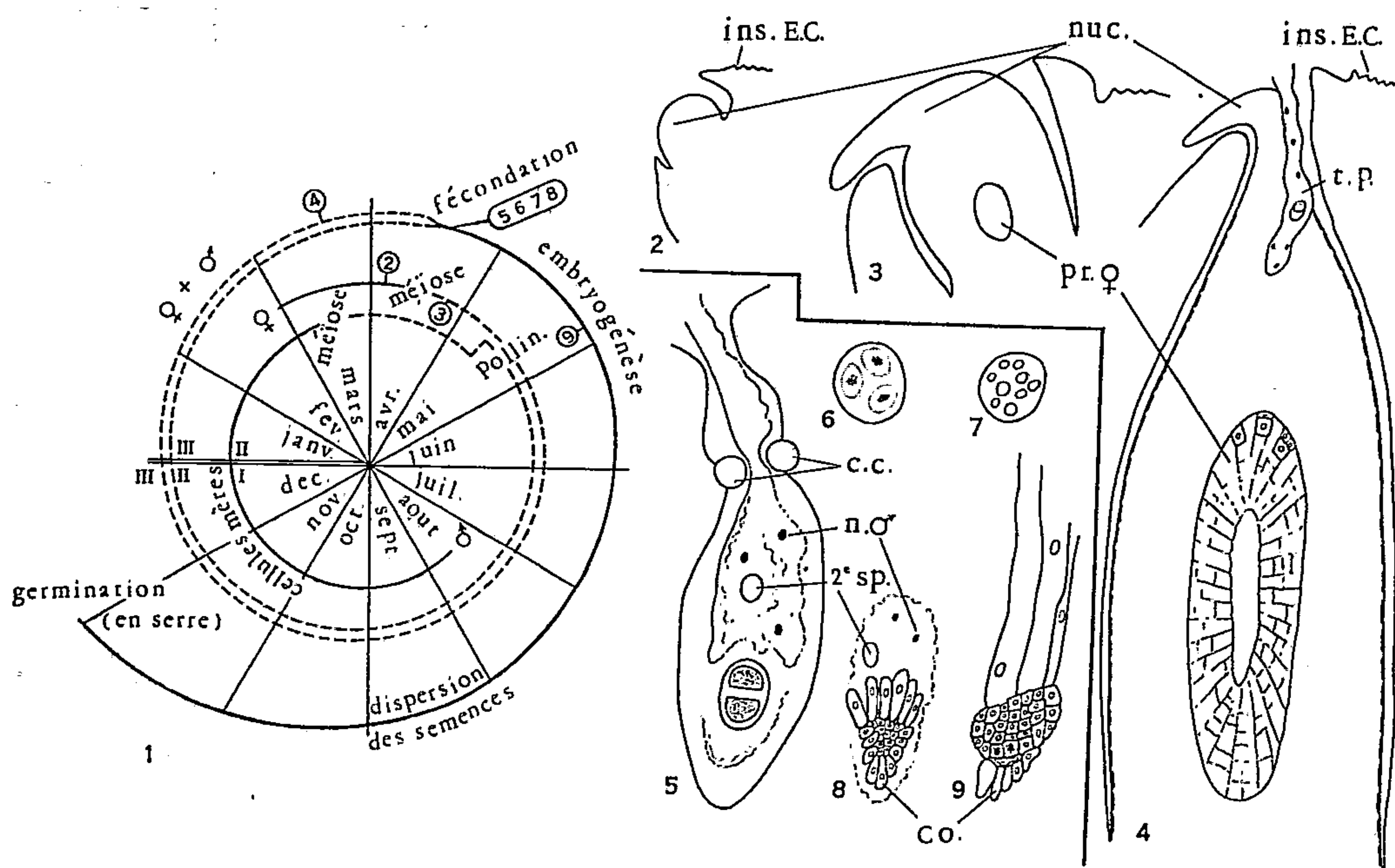


Fig. 1. — 1. Représentation schématique du cycle ontogénique d'*Araucaria araucana* : les lignes pleines symbolisent le développement des tissus diploïdes (microsporogénèse, macrosporogénèse, embryogénèse), les lignes pointillées représentent les phases haploïdes des gamétogenèses ♂ et ♀. 2, 3, 4, × 23 coupes longitudinales axiales d'ovules du mois d'avril de la première année (2 et 3) et de mars de la deuxième année (4). 5 à 9, × 75. 5. Archégone récemment fécondé; proembryon binucléé. 6. 3 des 8 noyaux prophasiques. 7. 9 des 32 noyaux interphasiques. 8. Proembryon de 128 cellules. 9. Proembryon au suspenseur allongé. Les dates relatives aux figures 2 à 9 sont lisibles sur la figure 1. nuc., nucelle; Pr., ♀, prothalle ♀; t. p., tube pollinique; C. C., cellules du col; 2e Sp., 2e spermatozoïde; Pro., proembryon; Co., coiffe.

au col. Ce dernier est alors composé d'une dizaine de cellules triangulaires, disposées de façon rayonnante en une seule assise. A maturité, la cavité archégoniale oblongue mesure 200 à 360 μ de long sur environ 120 μ de large. Le noyau de la cellule centrale semble bien ne pas se diviser.

Les tubes polliniques s'accroissent marginalement sur la partie apicale du nucelle (1,5 mm environ) dont l'assise cellulaire limitante n'est pas différenciée. Dès le niveau où celle-ci est résinifère, les tubes polliniques pénètrent à l'intérieur du tissu mégasporangial (*fig.* 4). Ayant atteint le

prothalle ♀, ils le creusent de sillons; puis, chacun d'eux traverse par son milieu un col archégonial dont les cellules sont alors turgescentes (*fig.* 5).

A la suite du noyau spermique fécondant, le deuxième noyau spermique et quelques noyaux prothalliens ♂ pénètrent dans la cavité archégoniale et y dégénèrent (*fig.* 5). Les proembryons passent d'abord (sans grande simultanéité à l'intérieur d'un même prothalle où quatre d'entre eux peuvent se développer) par une phase cénocytique au cours de laquelle les noyaux diploïdes se divisent tous synchroniquement, leur nombre s'accroissant ainsi jusqu'à 64 (c'est-à-dire 2^6), dans un cytoplasme dense, de forme globuleuse (*fig.* 5, 6 et 7). Quand les 128 (c'est-à-dire 2^7) cellules sont délimitées, celles (de 24 à 30) qui sont situées du côté du col s'allongent vers lui en un faisceau de tubes parallèles; au pôle opposé, des cellules au cytoplasme dense forment une coiffe entourant un massif méristématique (*fig.* 8). Plus d'un mois après la fécondation, on observe encore de ces cellules apicales particulières en avant du massif méristématique propulsé au sein du prothalle ♀ par l'allongement des cellules suspensoriales (*fig.* 9).

Dans les graines mûres, l'embryon dicotylé et l'endosperme amylifère sont comestibles.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) *Univ. Toronto Stud. Biol. Ser.*, 4, 1905, p. 27-28.

(2) *Science N. S.*, 22, 1905, p. 88; 25, 1907, p. 271-272.

(3) *Ber. deutsch. Bot. Gesell.*, 23, 1905, p. 335-346.

(4) *Phil. Transact. R. Soc. London*, B, 198, 1906, p. 305-414.

(5) *Bot. Gaz.*, 55, 1913, p. 97-114; 57, 1914, p. 490-508; 59, 1915, p. 1-39.

(6) *Plant embryology-Embryology of the spermaphyta*, 1950, p. 34-37.

(7) En particulier ceux qui sont portés par les *A. araucana* ♀ se développant à la Station de Biologie végétale de Fontainebleau et dans diverses propriétés de Normandie et de Bretagne.

(8) *The jour. of allergy St-Louis*, 14, nº 6, 1943, p. 455-461.

(*Laboratoires de Biologie végétale de la Faculté des Sciences de Paris et de la Faculté des Sciences de Reims,
3, rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la structure et le fonctionnement du méristème végétatif de quelques Angiospermes aquatiques ou semi-aquatiques dépourvues de moelle.* Note (*) de Mme **Arlette Lance-Nougarède** et M. **Jean-Edmé Loiseau**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le méristème apical d'*Elodea*, d'*Hippuris*, de *Ceratophyllum* et de *Callitriche* est dépourvu d'anneau initial et de méristème d'attente; il est constitué d'un massif méristématique apical homogène et d'un cordon provasculaire axial qui remonte plus haut que les derniers initiums foliaires; ceux-ci naissent latéralement sans soubassement préalable; leur procambium se raccorde au cordon axial sans fenêtre foliaire.

Chez les Angiospermes médullarisées, l'ontogenèse des tissus conducteurs et des tissus corticaux de la tige résulte de l'activité latérale et subapicale d'un « anneau initial » qui met en place, à chaque plastochrone, les cellules du « soubassement foliaire ». L'organogenèse de la tige est donc inséparable de celle des feuilles et la tige ne comporte qu'un seul tissu proprement caulinaire, la moelle, issue du méristème médullaire. Les cellules apicales axiales, dites du « méristème d'attente » dont l'activité est très réduite, ne jouent qu'un rôle accessoire ou indirect dans l'organogenèse végétative. De nombreuses plantes aquatiques ou semi-aquatiques comme l'*Elodea*, l'*Hippuris*, le *Ceratophyllum* et le *Callitriche* ont une tige dépourvue de moelle et qui présente, en son centre, un faisceau de cellules conductrices. On peut donc se demander si, dans ces conditions, la notion d'anneau initial est encore applicable à ces plantes, quel est, alors, le rôle des cellules les plus axiales de l'apex et quelle est la valeur morphologique des appendices latéraux produits par le méristème.

Explication des figures.

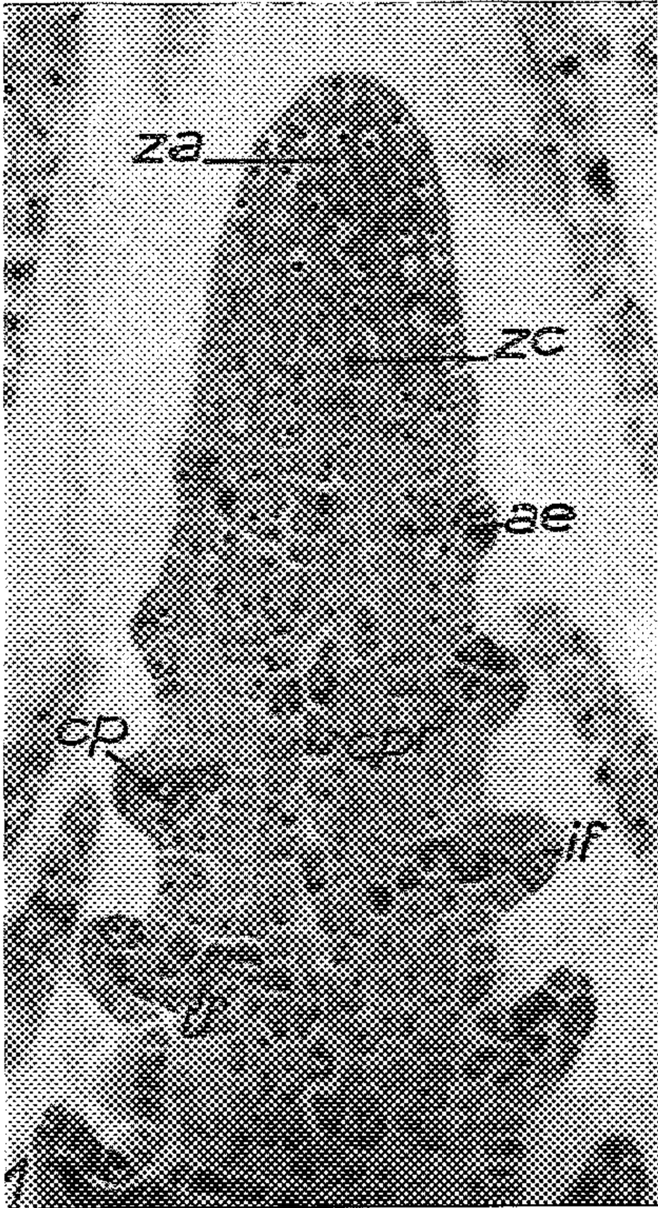
Fig. 1 à 4. — Coupes longitudinales axiales de méristèmes végétatifs traités par la technique de Brachet (G × 280).

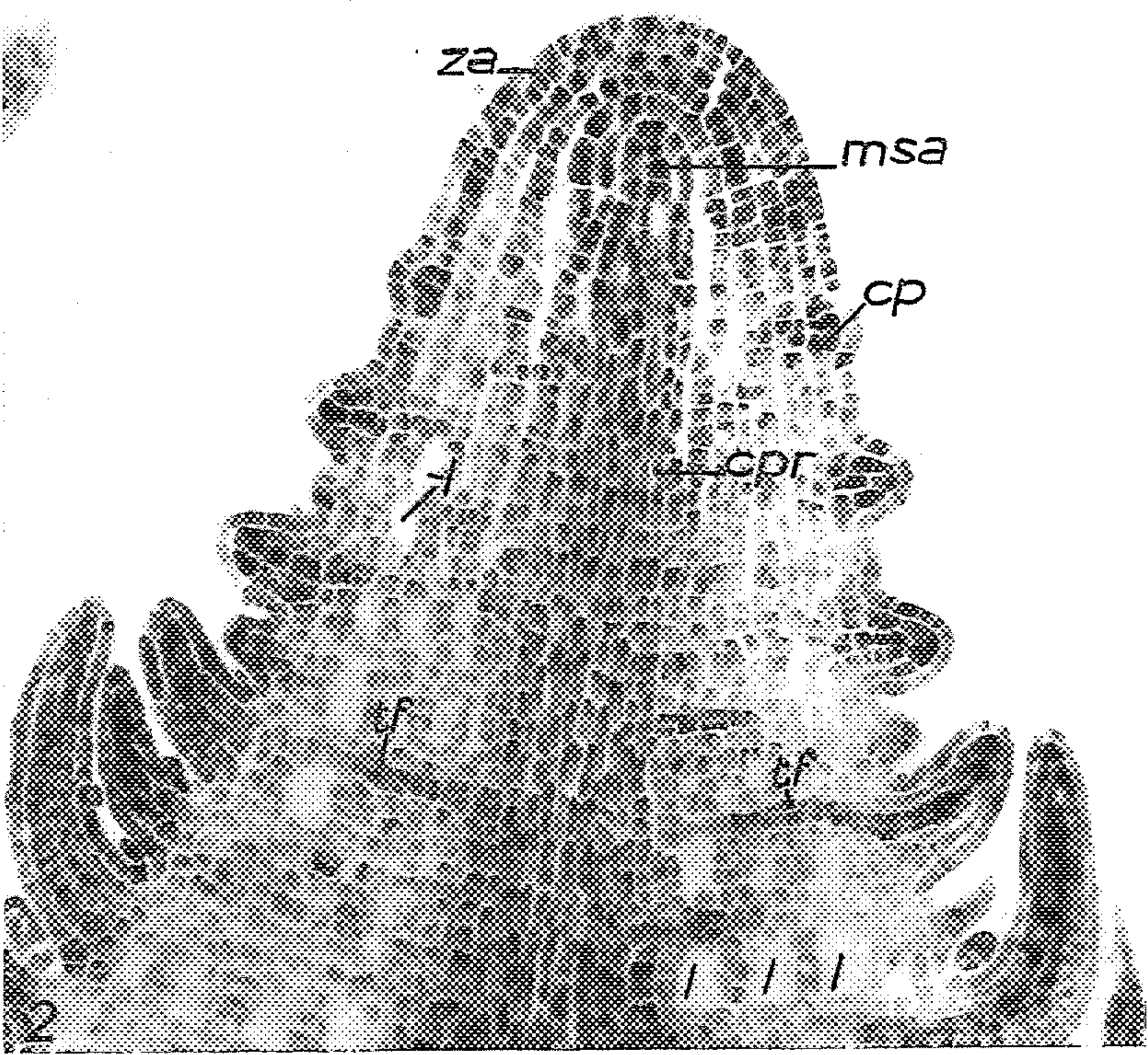
Fig. 1. — *Elodea canadensis* : Zone axiale, *za*, riche en ARN avec de gros noyaux et de volumineux nucléoles; zone latérale sous-jacente moins riche en ARN; zone centrale, *zc*, organisant vers le bas, le cordon provasculaire axial, *cpr*. Sur les flancs, phases successives de l'initiation foliaire, *if*; *tf*, trace foliaire.

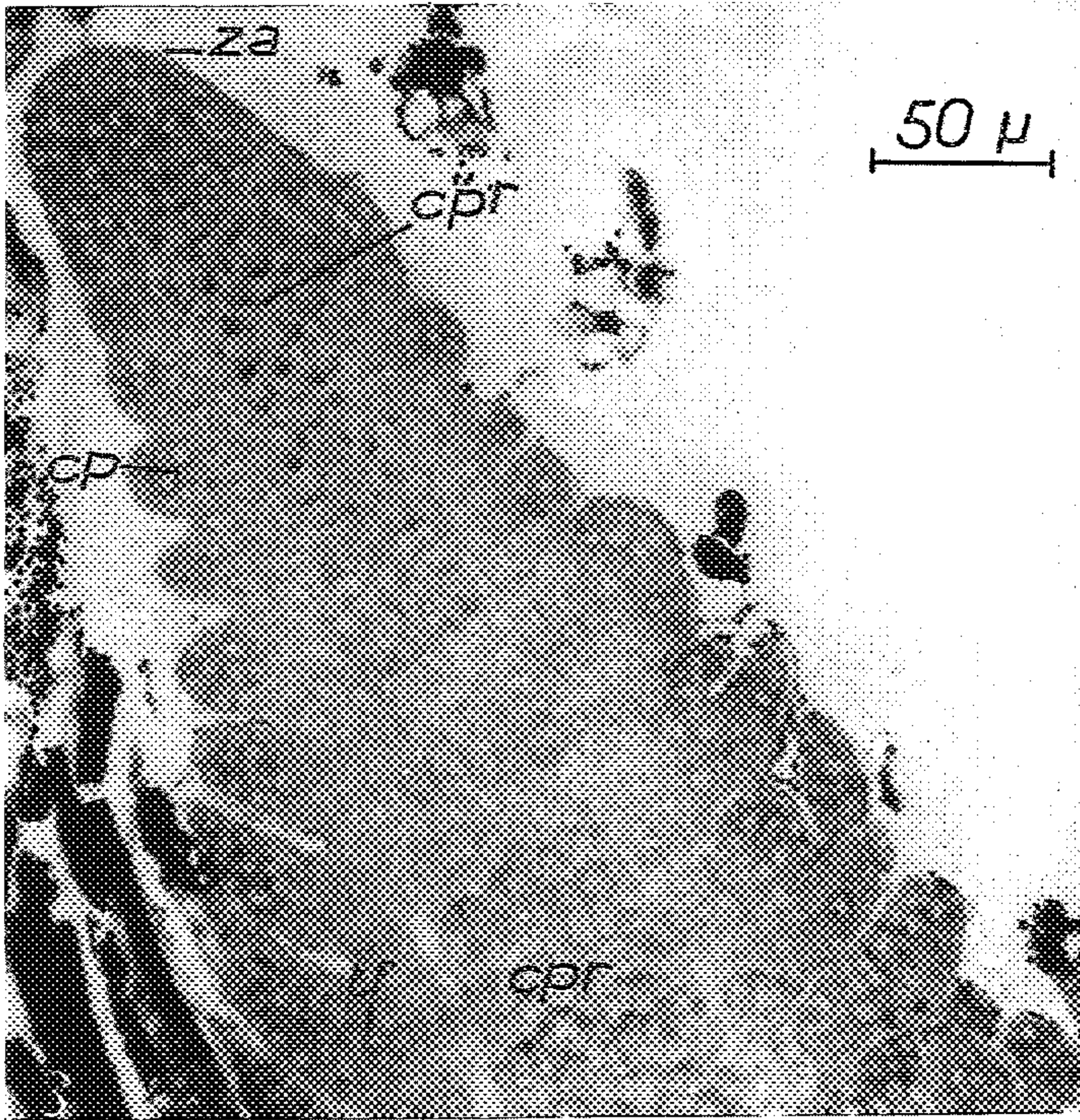
Fig. 2. — *Hippuris vulgaris* : Zone apicale axiale, *za*, chargée de ribonucléoprotéines; massif subapical, *msa*, passant vers le bas au cordon provasculaire axial, *cpr*. Noter l'initiation foliaire sous-épidermique, *cp*, et les traces foliaires, *tf*, se raccordant au cordon axial sans fenêtre foliaire.

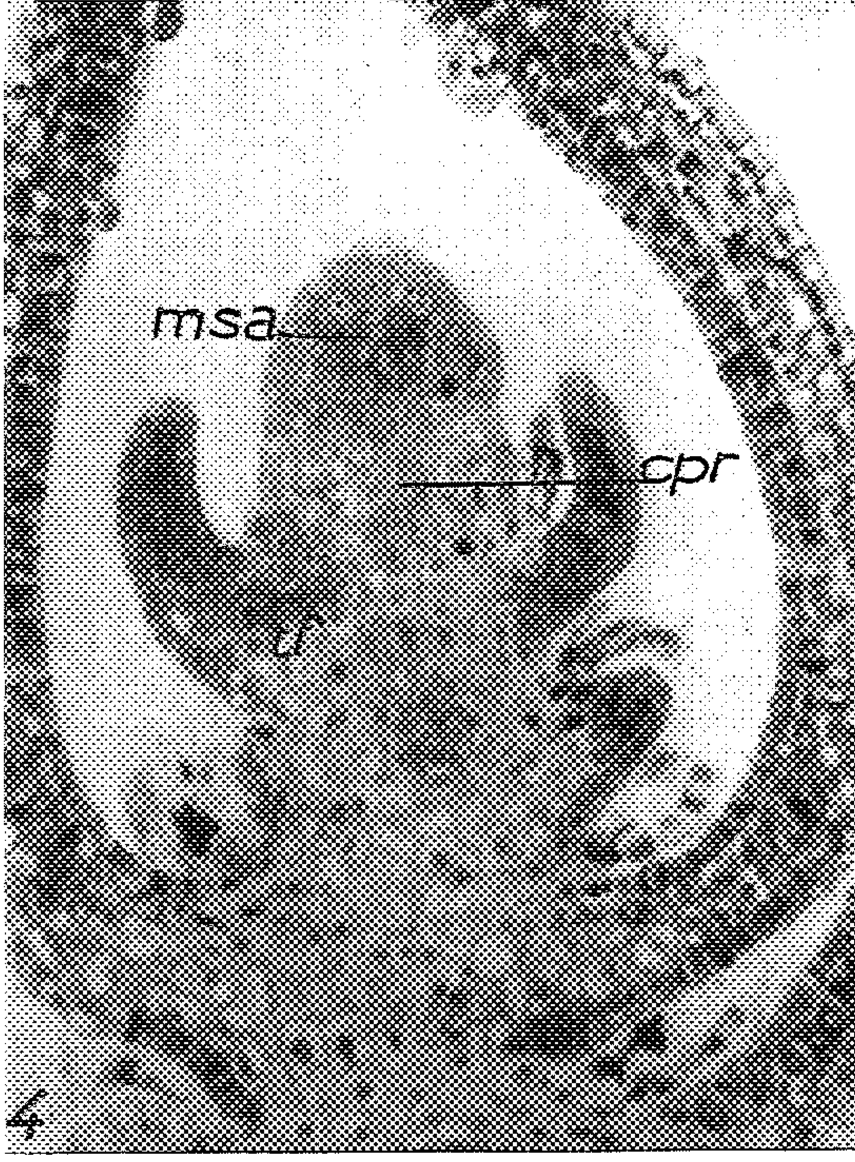
Fig. 3. — *Ceratophyllum demersum* : Zone axiale, *za*, riche en ARN; cordon provasculaire axial, *cpr*, et traces foliaires, *tf*, tardivement différenciées.

Fig. 4. — *Callitriche stagnalis* : Assises de cellules axiales superficielles à volumineux nucléoles et massif subapical, *msa*, spécialement riche en ARN. Noter le cordon provasculaire axial, *cpr*, et la trace foliaire *tf*.


za
zc
ae
cp
cpr
if
tf
1


za
msa
cp
cpr
tf
tf
2


za
cpr
cp
tf
cpr
50 µ
3


msa
cpr
tf
4

Stant (1) a déjà décrit dans le sommet végétatif d'*Elodea densa* des cellules axiales « initiales » de la *tunica* et du *corpus*. Savelkoul (2) y voit l'activité d'une zone distale. Les deux auteurs reconnaissent, en outre, une zone périphérique initiatrice des feuilles.

Les figures 1 à 4 (test de Brachet) montrent l'organisation apicale des quatre genres précédemment cités. Dans l'apex d'*Elodea canadensis* (*fig.* 1), les zones les plus riches en acides ribonucléiques (ARN) sont, d'une part la zone apicale axiale homogène (*fig.* 1, *za*) et d'autre part, entièrement séparés de ce méristème terminal, les points d'initiation foliaire. Sous la zone apicale axiale et latéralement, les cellules sont étroites et leur forme rectangulaire témoigne de divisions anticlines, cependant le nucléole est de faible diamètre et le cytoplasme un peu moins riche en ARN. Au centre, sous la zone apicale, les cellules axiales centrales (*fig.* 1, *zc*) se disposent en trois ou quatre files longitudinales dont les cellules se recloisonnent d'abord perpendiculairement à l'axe de la tige, puis s'allongent et se divisent alors parallèlement à l'axe. Leur teneur en ARN s'accroît vers le bas : ces cellules centrales construisent le cordon proconducteur axial (*fig.* 1, *cpr*) qu'on peut ainsi suivre jusqu'aux cellules de la zone apicale axiale.

L'initiation des appendices latéraux débute à 120 μ du sommet. Des divisions anticlines se font d'abord dans l'assise épidermique où la teneur en ARN s'élève considérablement (*fig.* 1, *ae*) de même que dans les cellules sous-épidermiques sous-jacentes. Des divisions périclines sous-épidermiques soulèvent ensuite la jeune émergence (*fig.* 1, *cp*). Les cellules corticales encore méristématiques et situées entre le cordon proconducteur axial (*fig.* 1, *cpr*) et l'initium foliaire (*fig.* 1, *if*), s'enrichissent à leur tour en ribonucléoprotéines et se recloisonnent de manière à édifier un cordon proconducteur qui relie le primordium foliaire naissant au cordon proconducteur axial (*fig.* 1, *tf*). Le raccord s'effectue sans fenêtre foliaire.

La zone apicale axiale d'*Hippuris vulgaris* (*fig.* 2, *za* tige dressée) riche en ARN, montre cinq à six assises tunicales superficielles. A sa base, un petit massif subapical (*fig.* 2, *msa*) passe au cordon provasculaire central, *cpr*. La zone corticale latérale se vacuolise rapidement et s'appauvrit en ribonucléoprotéines tandis que des lacunes, *l*, se différencient. Les feuilles sont des émergences superficielles soulevées par des divisions périclines de l'assise sous-épidermique (*fig.* 2, *cp*). Leur cordon procambial s'établit, comme chez l'*Elodea*, à partir de cellules corticales et se raccorde au cordon axial sans fenêtre foliaire.

L'apex de *Ceratophyllum demersum* offre aussi un massif axial homogène (*fig.* 3, *za*) très riche en ARN, un cordon provasculaire central (*fig.* 3, *cpr*) et une zone latérale d'initiation située à quelque distance du sommet. Le raccord vasculaire entre les émergences latérales et le cordon axial se fait tardivement, mais toujours sans fenêtre foliaire (*fig.* 3, *tf*).

Chez *Callitriche stagnalis* (*fig.* 4), l'apex est en forme de dôme surbaissé. Deux assises de cellules superficielles, à volumineux nucléole coiffent un petit massif subapical (*fig.* 4, *msa*) de cellules très actives et spécialement chargées d'ARN. Un étroit cordon axial provasculaire (*fig.* 4, *cpr*) remonte jusqu'au massif subapical. On remarque parfois, au centre du cordon proconducteur, une file de cellules vacuolisées, pauvres en ARN, origine des quelques cellules médullaires de la tige. Les feuilles, opposées, naissent près du sommet de mitoses périclines sous-épidermiques (*fig.* 4, *cp*) après un léger accroissement superficiel de la base du cône végétatif, dû à une activité tunicale anticline. L'initiation foliaire amène donc une légère variation de forme de l'apex; mais, comme dans les trois genres précédents, il n'existe pas de fenêtre foliaire.

En bref, chez *Elodea*, *Hippuris*, *Ceratophyllum* et *Callitriche*, l'apex acquiert constamment de nouvelles cellules par l'activité du méristème sommital ou des cellules sous-jacentes. Un cordon procambial axial remonte au-dessus des derniers initiums foliaires : ces derniers sont des émergences superficielles, nées sans soubassement et dont l'initiation n'entame pas l'apex. Le raccord entre le cordon provasculaire axial et le procambium foliaire s'établit sans fenêtre foliaire. Les feuilles ne sont donc pas mises en place par l'activité latérale et plastochronique d'un anneau initial; elles rappellent plutôt les microphylles des Psilophytales décrites par Bower (³). Corrélativement, il n'existe pas de méristème d'attente.

(*) Séance du 30 mai 1960.

(¹) M. Y. STANT, *Ann. Botany*, 16, 1952, p. 115-128.

(²) M. H. SAVELKOUL, *Amer. J. Bot.*, 44, 1957, p. 311-317.

(³) F. O. BOWER, *Primitive Land Plants*, London, 1935.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les modifications morphologiques et physiologiques de la racine de* Pisum sativum *L. sous l'influence du chlorure mercurique.* Note (*) de Mmes Germaine Castan et Geneviève Brunel-Capelle, transmise par M. Raoul Combes.

Pour les fortes concentrations en chlorure mercurique (M/50 000), l'inhibition de la croissance de la racine s'accompagne d'une disparition presque totale de l'activité des composés thiols et d'une modification du métabolisme azoté. Pour des concentrations plus faibles (M/300 000), l'activité des groupes —SH est légèrement exaltée. Quelle que soit la concentration considérée, le sublimé inhibe plus ou moins rapidement l'élongation et la multiplication cellulaires.

Cette étude a été précédée d'une mise au point des conditions de culture et le protocole expérimental adopté est le suivant : 200 pois, choisis de taille moyenne, sont mis à imbiber pendant 15 h dans 1 l d'eau distillée, constamment aérée par un courant d'air. Après 24 h de germination en atmosphère humide, seuls les pois dont la longueur de la racine est comprise entre 11 et 13 mm, sont placés sur des supports de verre dans un bécher, de sorte que la moitié inférieure de la racine plonge, soit dans l'eau, soit dans la solution de chlorure mercurique.

Les modifications de la croissance, appréciées par les variations de poids sec et de longueur, ont été suivies parallèlement à l'évolution des composés —SH.

La détermination de l'importance des phénomènes en fonction de la concentration en chlorure mercurique a montré deux faits particuliers :

— une disparition des groupes —SH révélables à l'acide mésoxalique [1], disparition qui se marque par une inhibition de la croissance déjà nette après 8 h d'action de la solution M/50 000;

— une légère exaltation de l'activité des groupements thiols qui se manifeste après un séjour de 24 h dans des solutions plus diluées et, en particulier, à la concentration M/300 000. Cette exaltation n'est pas accompagnée de différences significatives de longueur ou de poids sec.

Une idée plus précise de l'action de ces deux concentrations est apportée par une étude des phénomènes en fonction du temps. Les courbes de la figure 1 représentent l'évolution des composés —SH dont l'activité est traduite par le nombre d'unités mésoxaliques contenues dans 1 000 racines;

— durant les premières heures, les racines du témoin ne s'enrichissent que très lentement en composés thiols mais, après 31 h, l'augmentation devient importante. Elle est en relation avec la formation des pointements radiculaires, car les méristèmes des futures racines secondaires sont des zones connues, en général, pour être particulièrement actives sur l'acide mésoxalique [2]. Pour la concentration M/50 000, l'activité des groupements —SH diminue, passe par un minimum à 24 h, puis remonte dans des proportions notables, comparables à celles du témoin. Pour la concen-

tration M/300 000, c'est une réaction d'exaltation, de courte durée, qu'on observe vers 24 h.

Les dosages d'azote, faits pour la concentration où le métabolisme est

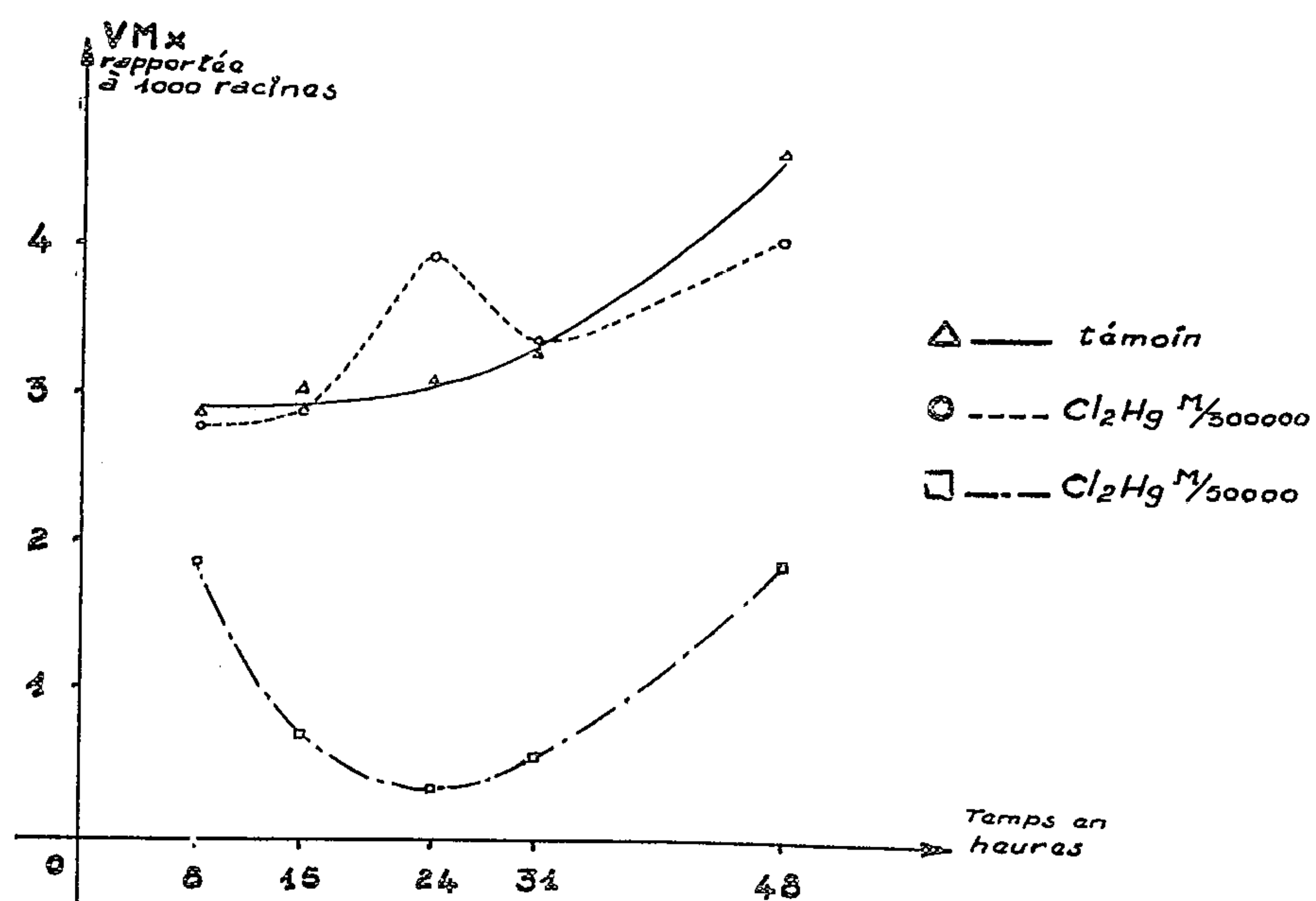


Fig. 1.

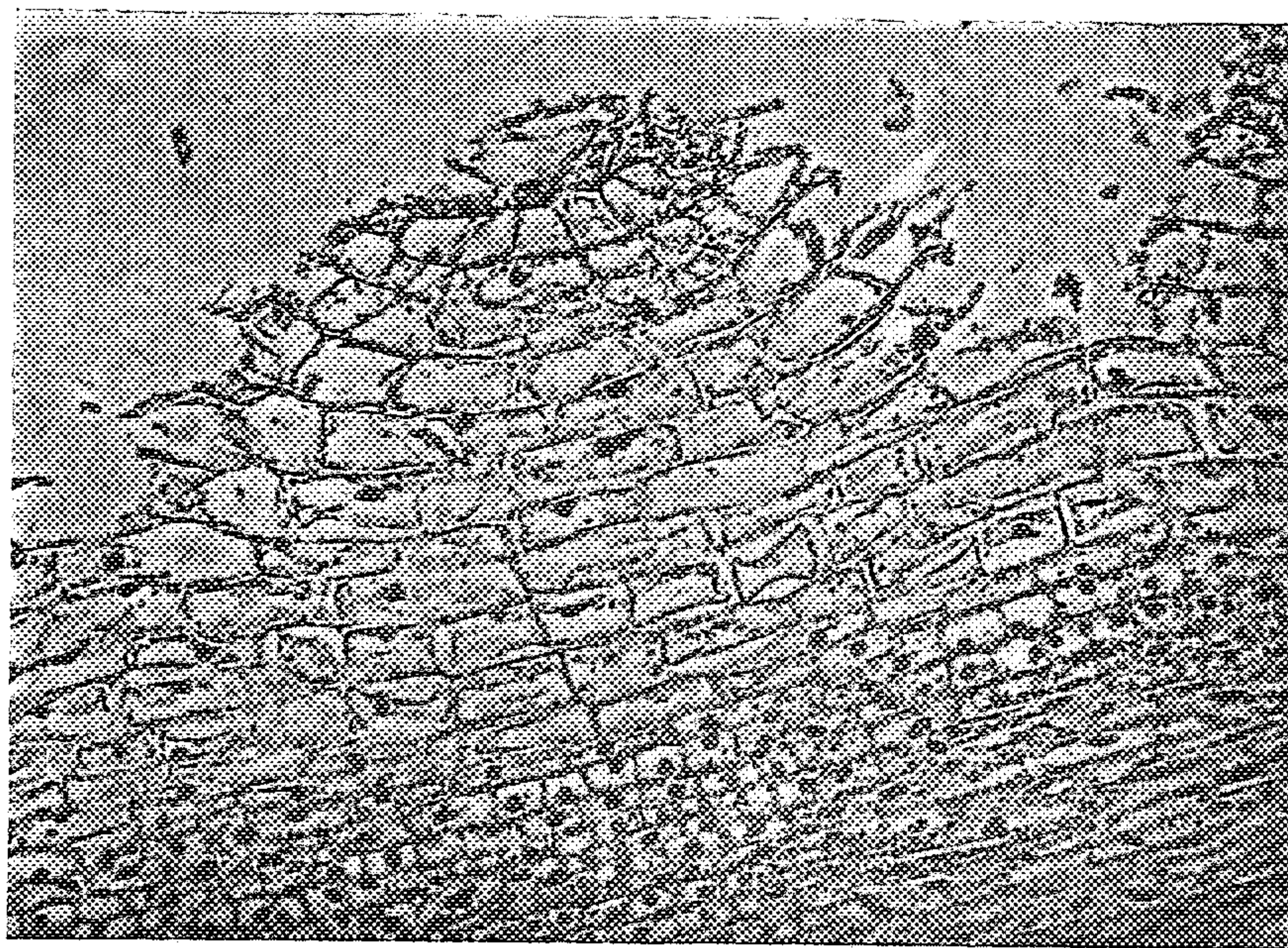


Fig. 2.

le plus perturbé : M/50 000, montre que le pourcentage d'azote total reste inchangé. Par contre, des différences quantitatives apparaissent en ce qui concerne la nature des constituants azotés. Entre 8 et 48 h, l'azote

soluble, exprimé en pour-cent de l'azote total, augmente de 40 % pour le témoin et seulement de 15 % pour l'essai, indiquant une perturbation du métabolisme provoquée par le chlorure mercurique.

La diminution de l'activité des —SH et l'inhibition de la croissance s'accompagnent de modifications cytologiques et morphologiques. Le chlorure mercurique provoque, après 48 h d'action, des déchirements du parenchyme cortical (*fig.* 2). Ces déchirements débutent dans la zone d'élongation et sont d'autant plus profonds que la croissance est plus lente. Ceci viendrait d'une dualité entre la vitesse d'allongement des racines et la rapidité d'action des ions mercuriques, rapidité qui dépend de la pénétration et de l'accumulation de ces ions. Les altérations de l'écorce sont dues à une différence de croissance des parois internes et externes des cellules (*fig.* 2, tableau I).

TABLEAU I.

Assise cellulaire (*).	Longueur externe des cellules (μ).	Longueur interne des cellules (μ).	Différence de longueur (μ).
3e assise..............	20,5	28,0	7,5
4e assise..............	23,0	28,8	5,8

(*) Les mesures portent sur les 3e et 4e assises de cellules, car les premières sont plus ou moins exfoliées.

Les racines en contact avec l'eau, après 48 h de croissance, présentent tous les stades de la division cellulaire; par contre, dans les racines traitées, il y a disparition presque totale des figures de mitose.

De plus, le chlorure mercurique inhibe la formation et la croissance des pointements radiculaires; c'est ainsi que, pour les racines témoins, le nombre des pointements visibles extérieurement est supérieur de 23 % à celui de ces organes développés en présence de chlorure mercurique M/300 000. La différence est encore plus considérable dans le cas de la solution M/50 000 : 43 %.

En conclusion, l'étude morphologique menée parallèlement à l'examen cytologique, permet d'affirmer, une fois encore, l'existence d'une relation étroite entre composés thiols et croissance. Cependant, il n'a pas été possible de relier l'augmentation de l'activité des composés —SH à une modification quelconque de la croissance, appréciée parallèlement par la mesure des longueurs et du poids sec. Enfin, les groupes thiols ne sont pas les seuls à être touchés, puisque le métabolisme des composés azotés subit également des variations. En présence de chlorure mercurique on observe un déséquilibre dans le rapport azote soluble/azote protéique.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) G. BRUNEL-CAPELLE, *Thèse doct. Sciences Nat.*, Paris, 1955.
(2) M. GOAS, *Thèse doct. Sciences Nat.*, Toulouse, 1959.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des variations du rapport source carbonée/source azotée au cours de la croissance de* Trichothecium roseum *(Pers.) Link*. Note (*) de MM. **Charles Montant** et **Jean Orcival**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Après avoir montré la distinction qu'il convient actuellement d'établir entre le rapport glucides solubles/azote, suivant qu'on le considère chez les autotrophes ou les hétérotrophes, nous avons mis en évidence que la modification de ce rapport, sous l'influence d'une croissance régulière, est une des causes principales de l'arrêt progressif de la croissance.

A la suite des travaux de Kraus et Kraybill ([1]), de Molliard ([2]), le rapport carbone/azote — ou plus exactement glucides solubles/azote — apparaît comme une des constantes fondamentales de la physiologie des végétaux. Mais tandis que pour les autotrophes, qui élaborent eux-mêmes leurs glucides, ce rapport se mesure dans les tissus, pour les hétérotrophes, il se manifeste dans la proportion des aliments (carbonés et azotés) qu'on leur fournit ([3]). Pour les autotrophes le taux des glucides, qui dépend de l'insolation et de l'hygrométrie, est nécessairement plus stable que pour des organismes qui se développent au sein d'un milieu non renouvelé. Pour les végétaux chlorophylliens, le rapport C/N commande la croissance et la fructification; pour les micro-organismes, dépourvus de chlorophylle, il faut s'attendre à ce que du rapport C/N interne dépendent les mêmes phénomènes, mais aussi que le rapport C/N externe conditionne le développement global.

Nous prendrons comme exemple un Adélomycète, *Trichothecium roseum* Link, dont le milieu optimal de croissance présente la composition suivante : pour 1000 ml d'eau, glucose 10 g; acide aspartique, 2 g; KH_2PO_4, 2 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 2 g; $FeSO_4$, $7H_2O$, 0,02 g; $ZnSO_4$, 0,02 g; $MnSO_4$, 0,02 g. Il est ramené à un pH de 5,4. Dans un tel milieu, le rapport C/N est de 19,3. Après stérilisation, on ensemence en fioles d'Erlenmeyer de 300 ml, dans 25 ml de milieu nutritif, une dilution de spores prélevées sur une culture sur carotte âgée de 6 jours et obtenue à partir d'une souche conservée au laboratoire depuis un an. Le développement se poursuit à l'obscurité à 21° C.

A intervalles réguliers on recueille séparément les filtrats et le mycélium, qui est pesé après dessiccation jusqu'à poids constant. Sur six filtrats distincts, on dose l'acide aspartique et le glucose restant, le premier par la méthode de Biserte ([5]), le second par polarimétrie.

Les résultats sont groupés sur les figures 1, 2 et 3.

On s'aperçoit que :

1° Le rapport C/N reste constant (19,3) au moins jusqu'au 3e jour; puis, du fait de l'utilisation plus rapide de la source azotée par le cham-

pignon, il tend à augmenter. Cette augmentation coïncide avec la période où la vitesse de croissance est la plus forte.

2° Le changement du rapport C/N (variation de l'ordre de 50 %) est à rattacher à une consommation rapide de l'azote; il pourrait être dû au

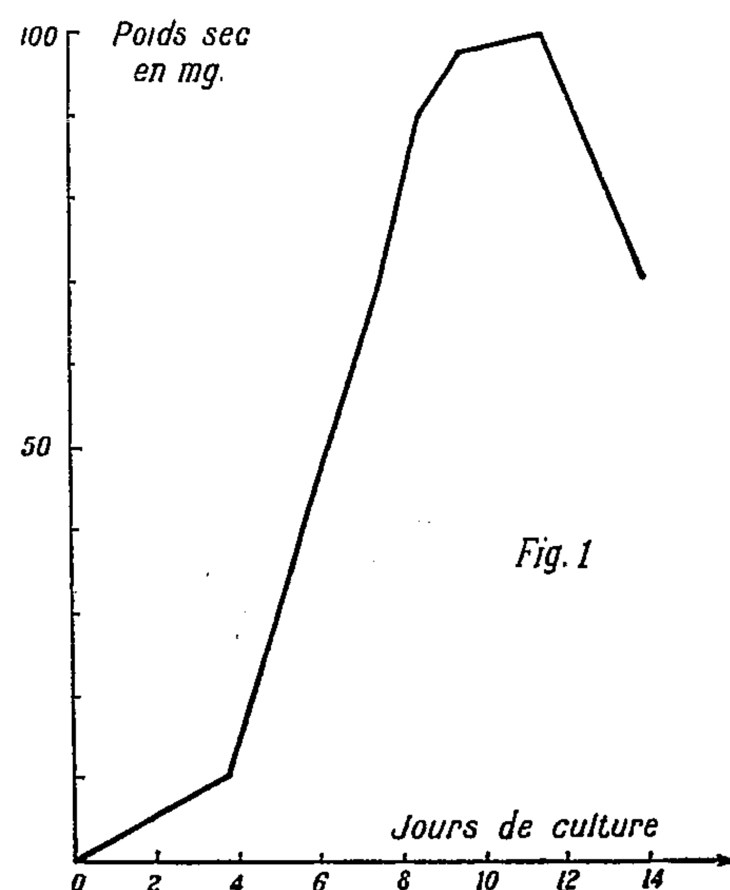


Fig. 1. — Courbe de croissance de *Trichothecium roseum* Link.

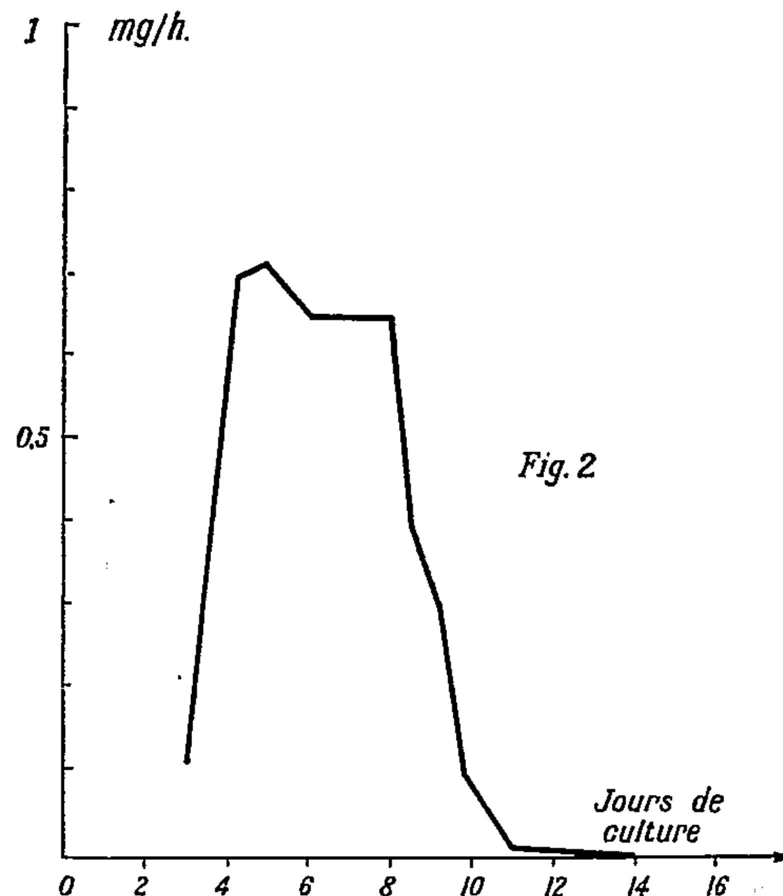


Fig. 2. — Courbe de vitesse de croissance (mg/h) (4).

fait que la synthèse protidique est une des premières à avoir lieu dans le végétal; le glucose n'est utilisé que plus lentement : *a.* pour la synthèse des glucides et autres molécules carbonées; *b.* pour l'élaboration des substances qui constituent la structure des parois cellulaires (mycélium et conidies); *c.* pour la respiration.

3° Après la rupture de l'équilibre normal carbone/azote, dont le taux devient plus élevé, la vitesse de croissance atteint son maximum, puis tend à devenir négative; la croissance s'arrête progressivement. Les phénomènes d'épuisement du milieu, d'accumulation de substances, peut-être toxiques, n'interviennent que postérieurement. D'ailleurs, le maintien du rapport C/N permet, dans certaines limites, une croissance continue, et les substances excrétées par certains micro-organismes, comme nous l'avons montré (4) peuvent apparaître en quantité après que la vitesse de croissance a atteint son maximum.

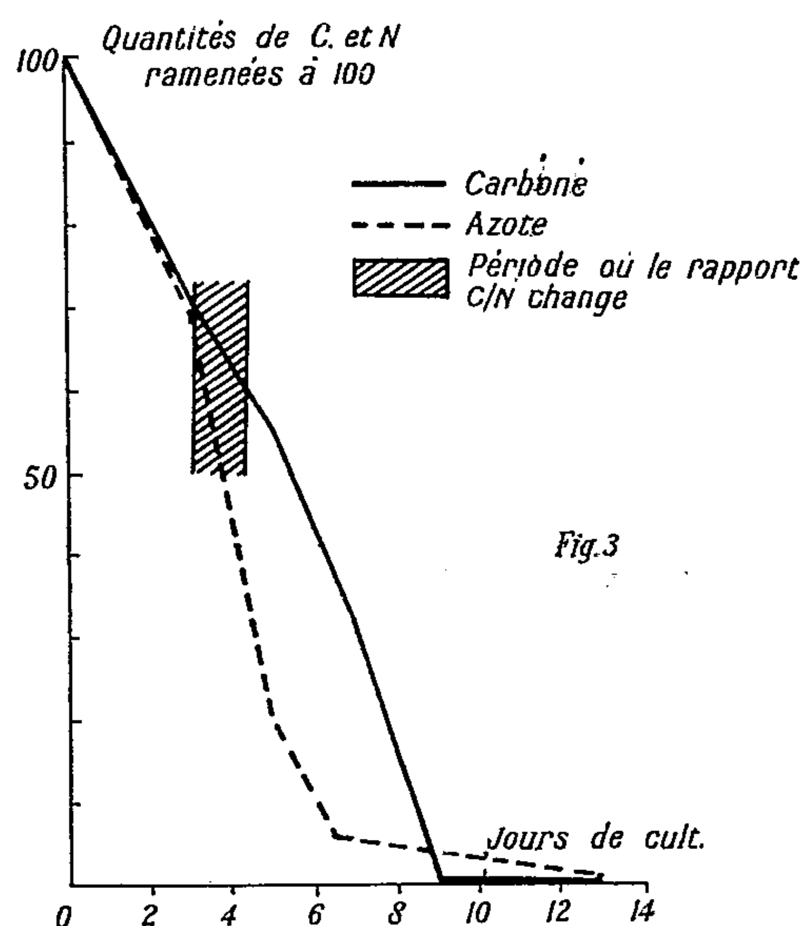


Fig. 3. — Courbe montrant comment évoluent les quantités d'acide aspartique et de glucose fournies (les quantités maximales ont été ramenées à 100) au cours de la croissance.

En conclusion la rupture de l'équilibre des aliments carbonés et azotés pour quelle cause que ce soit — même par l'épuisement normal des aliments sous l'influence d'une croissance régulière — entraîne à plus ou moins longue échéance le déclin de l'organisme. Nous poursuivons l'étude de l'équilibre alimentaire carbone/azote à l'intérieur des cellules du champignon.

(*) Séance du 13 juin 1960.

(1) KRAUS et H. R. KRAYBILL, *Orég. Agr. Expt. Sta. Bull.*, 149, 1918.
(2) M. MOLLIARD, *Œuvres scientifiques*, Barnéoud, Laval, 1936.
(3) R. MORQUER, *Thèse Sc. Nat.*, Paris, 1931.
(4) CH. MONTANT et G. VIALA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2433.
(5) G. BISERTE et coll., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 2067.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, Toulouse*).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La guérison de la carence en potassium chez le* Bryophyllum Degremontianum *suivie par l'examen du métabolisme des acides organiques.* Note de MM. **Yves Coïc**, **Louis Roux** et Mme **Christiane Lesaint**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La carence en K du *Bryophyllum* se caractérise en particulier par une forte diminution de la proportion d'acide malique dans l'acidité totale. Le rétablissement de la feuille adulte carencée est rapide (29 h), tandis qu'après ce laps de temps la vieille feuille malgré un enrichissement en K^+ a toujours le faciès d'acides organiques d'une plante carencée.

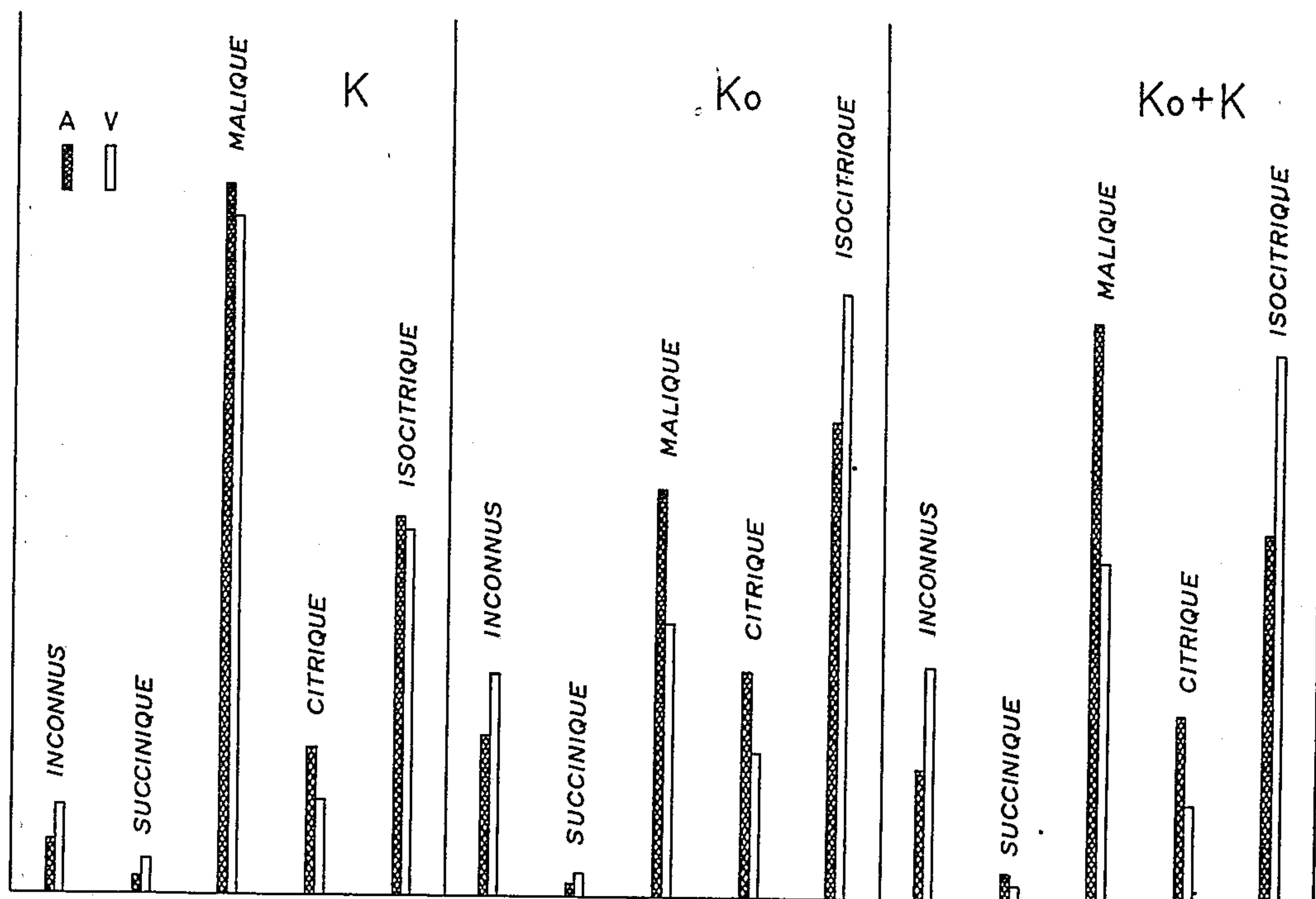
Les variations nycthémérales des acides organiques de la feuille de *Bryophyllum* sont connues depuis fort longtemps [1]. Nous avons pensé qu'en raison de ces variations rapides nous pourrions peut-être suivre la guérison de la carence en potassium chez le *Bryophyllum Degremontianum* par l'examen du métabolisme des acides organiques.

Nous avons travaillé sur trois types de plantes : *Bryophyllum* normalement alimentés en potassium (K); *Bryophyllum* carencés en potassium (K_0); *Bryophyllum* ayant reçu à partir du temps o de l'expérience (à la tombée de la nuit : 22 h) une nutrition en potassium normale ($K_0 + K$). Les techniques de fixation, d'extraction et d'analyses (uniquement chromatographie sur gel de silice dans ce cas) sont celles décrites par L. Roux et Mme C. Lesaint [2] et nous donnent les acides organiques totaux (libres et salifiés). Elles ont porté sur des feuilles dites adultes (A) et sur de vieilles feuilles (V) (2e rang à partir de la base). Nous avons étudié l'incorporation de $^{14}CO_2$ dans les acides organiques de ces feuilles la nuit (3 h) et à la fin du jour, la durée d'exposition étant de 30 mn.

Caractéristiques des plantes carencées en potassium au point de vue acides organiques. — Chez les feuilles adultes de plantes carencées en potassium, comme chez les non carencées, il y a une variation nycthémérale des acides organiques intéressant principalement l'acide malique et avec un peu moins d'amplitude l'acide citrique et très peu l'acide isocitrique. Mais l'acide malique est en proportion beaucoup moins forte chez les plantes déficientes en potassium; et, la nuit, alors que l'acide malique est l'acide prépondérant chez les feuilles adultes de plantes normales, c'est l'acide isocitrique qui est l'acide prépondérant chez les feuilles adultes de plantes carencées. Les vieilles feuilles présentent d'ailleurs la même différence dans la proportion des divers acides organiques entre les plantes carencées ou non en potassium.

Guérison. — La guérison de la carence est manifestement rapide. 5 h après le début (temps o indiqué) d'une alimentation potassique abondante des plantes carencées, on aperçoit un commencement de guérison se traduisant par une augmentation sensible de la proportion d'acide malique parmi

les acides organiques totaux (libres et salifiés) extraits. Mais 24 h plus tard, c'est-à-dire 29 h après le temps o (3 h du matin), la guérison est manifeste chez les feuilles adultes. Elle apparaît par le rétablissement des proportions normales des trois acides principaux : malique, isocitrique, citrique mais aussi de l'acide succinique, et par une diminution des acides inconnus qui sont en proportion beaucoup plus forte chez les plantes carencées en potassium. Ce résultat est d'autant plus frappant que la



Proportion des divers acides organiques
(prélèvement à 3 h du matin, 29 h après le temps o).

teneur en potassium n'a pas tout à fait doublé en 29 h et est encore 10 fois plus petite que celle des plantes saines. Il est remarquable que les vieilles feuilles carencées dont la teneur en potassium était particulièrement faible mais s'étaient enrichies pour arriver à la nouvelle teneur des feuilles adultes carencées 29 h après l'apport de potassium, ont été incapables de se rétablir au point de vue faciès de répartition des acides organiques.

On peut supposer que le système mitochondrial a pu se rétablir assez rapidement pour assurer une respiration normale conduisant à la formation de substrat permettant la fixation de CO_2 pendant la nuit et à la synthèse d'acide malique. Il est à noter que les plantes carencées n'ont jamais cessé d'incorporer du CO_2 pour donner de l'acide malique, ainsi que nous l'ont montré : d'une part les variations nycthémérales des acides organiques chez les feuilles adultes de plantes carencées et l'activité spécifique rela-

tivement élevée de l'acide malique lors de l'incorporation, la nuit, de CO_2 marqué par ^{14}C.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) *Voir* en particulier : M. WARBURG, *Ueber die Bedeutung der organischen Saüren für den Lebensprozess der Pflanzen. Untersuch. ans. d. Botan. Instit. Zu. Tübingen*, II, p. 53-150 (traduction libre dans : *Ann. Agron.*, 12, 1886, p. 272-289).

(2) L. ROUX et Mme C. LESAINT, *Ann. Physiol. Vég.*, I. N. R. A., no 1, 1959, p. 83-91.

(*Station Centrale de Physiologie végétale,*
Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Caractérisation d'un hétéroside flavonique identifié au rutoside présent dans la graine de colza* Brassica campestris *L. var.* Oleifera *Crucifères*. Note (*) de Mlle **Marie-Thérèse François** et Mme **Louisette Chais**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une étude générale sur les pigments des graines oléagineuses, nous avons consacré, en premier lieu, notre attention à la matière première la plus largement cultivée en France, la graine de Colza. Nous disposions de graines qui provenaient, les unes de cultures pratiquées en Lorraine (Coopérative de Bayon) — graines conservées pendant plusieurs années —, les autres, originaires de Normandie.

Le principe de la méthode repose sur la possibilité de se livrer à un épuisement systématique des graines broyées grâce à l'emploi d'un collecteur de fractions « Technicon ».

Après divers tâtonnements, il s'est révélé que le meilleur procédé consiste à éliminer, tout d'abord, les constituants lipidiques, au moyen d'essence « B » rectifiée (É 58-68°). On entraîne ainsi le carotène qui a pu être identifié grâce à la mesure de son absorption dans le visible. Lorsque la totalité de l'huile a été extraite, le solvant est rigoureusement incolore, mais la poudre contenue dans la colonne reste teintée en jaune verdâtre.

Quand l'égouttage est total, on remplace l'ampoule ayant contenu l'essence par un réservoir d'éthanol à 97° et l'on poursuit l'épuisement. Les premières fractions sont incolores et constituées par l'essence qui imprégnait la poudre végétale et à laquelle l'alcool s'est substitué, puis on recueille des fractions colorées en vert, dont l'analyse révèle qu'elles contiennent de la chlorophylle, mais seulement lorsqu'il s'agit de graines relativement fraîches, car ce pigment disparaît dans les graines anciennes. La chlorophylle est rapidement extraite puisque, pour une colonne chargée de 40 g de poudre (au départ), il a suffi de recueillir 6 ml de solution, l'opération n'ayant duré qu'une trentaine de minutes. La coloration passe alors progressivement du vert au jaune brun et il est possible de recueillir une trentaine de fractions de volumes sensiblement égaux à 3 ml dont la teinte s'atténue peu à peu du jaune brun à la limite de coloration jaune.

Chacune de ces fractions, additionnée de quelques gouttes de solution de soude caustique, fournit une coloration jaune vif qui suggère la présence de pigments du groupe des flavones. Cette hypothèse est confirmée par les essais suivants : coloration rouge obtenue en additionnant la solution alcoolique à étudier de tournure de magnésium et d'acide chlorhydrique (réaction de la cyanidine), coloration gris-vert avec le perchlorure de fer, coloration jaune citron avec l'ammoniaque, coloration jaune, puis brune, avec l'acide sulfurique.

Les flavones ont été identifiées à la fois par chromatographie ascendante sur papier Wathmann n° 4 et par examen spectrophotométrique.

On utilise directement les solutions alcooliques (0,0025 ml) en opérant à la température constante de 18° C ± 1 et pendant 22 h. le développement étant obtenu au moyen du mélange de Partridge (butanol, acide acétique, eau distillée, 4-1-5). Les taches sont révélées sous la lampe de Wood, les trente fractions correspondent toutes à des R_f de 0,54 et 0,80, ce qui suggère qu'il s'agirait du seul rutoside et de son produit d'hydrolyse, le quercétol. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réitéré l'expérience en déposant parallèlement sur le papier chromatographique, les solutions à étudier et les solutions diluées de rutoside pur et de quercétol obtenu au laboratoire par hydrolyse de celui-ci. Dans les conditions de l'expérience, les R_f des taches sont rigoureusement identiques.

De plus, l'épuisement par l'alcool bouillant, de tourteau de colza bien privé de lipides, fournit une poudre de couleur chamois, insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, peu soluble dans l'acétone, le trichloréthylène, l'acétate d'éthyle froid, soluble dans l'eau, l'éthanol et le méthanol, dont le point de fusion instantané (bloc de Maquenne) est de 188° ([1]), ce point de fusion ne varie pas si on le détermine sur un produit correspondant au mélange du rutoside témoin et du rutoside extrait de la graine de colza.

Enfin, pour compléter cette identification, la solution alcoolique de rutoside a été examinée au moyen du spectrophotomètre de Jobin et Yvon. Les maximums d'absorption se situent pour les longueurs d'onde ([2]) de 360 et 510 mμ, un pallier se place vers 300 mμ et des minimums apparaissent à 240, 295 et 445 mμ.

Tous ces caractères concordent pour permettre d'affirmer l'existence de rutoside dans la graine de Colza, la poursuite de cette étude sera orientée vers le dosage du glucoside dans la matière première et dans les tourteaux d'huilerie correspondant à divers modes de traitement.

(*) Séance du 20 juin 1960.

([1]) *Ann. Pharm. Frses.*, 17, 1959, p. 411.

([2]) L. Cronenberger, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2424.

(*Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie, Nancy.*)

ZOOLOGIE. — *Le genre* Pinctada *Röding et le problème de l'espèce.* Note (*) de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La réalité de l'espèce, du point de vue morphologique, est démontrée par la mise en évidence, dans le genre *Pinctada* Röding de trois caractères spécifiques constants : la prodissoconque ou coquille larvaire, la membrane anale et la forme de l'ensemble constitué par le muscle adducteur des valves et le muscle rétracteur du pied (exprimé sur l'intérieur des valves, par l'impression musculaire).

Pour discuter valablement de toutes les questions concernant l'espèce et surtout du problème de l'évolution des espèces, il est indispensable de savoir définir correctement celles-ci. Il faut en finir avec l'incertitude régnant chez certains esprits, à savoir si l'espèce est une réalité ou une entité, une vue de l'esprit.

Pour obtenir ce résultat il faut utiliser toutes les techniques, et observer les organismes à tous leurs stades de croissance et dans tous leurs éléments. Pour les Ostréidés j'ai passé de longues années à isoler les coquilles larvaires ou prodissoconques de toutes les espèces d'Huîtres du monde. J'ai pu montrer qu'à ce stade l'espèce est morphologiquement bien définie.

Pour les Aviculidés du genre *Pinctada,* comme pour les Ostréidés, les auteurs ont décrit les espèces en faisant état, presque uniquement, des caractères extérieurs de la coquille. Or ces derniers aussi bien la forme que la couleur, sont extrêmement variables. Elles varient en fonction des conditions du milieu. Par ailleurs, de jeunes coquilles vertes deviennent brusquement noires ou des jaune paille deviennent brunes avec des raies blanches, etc.

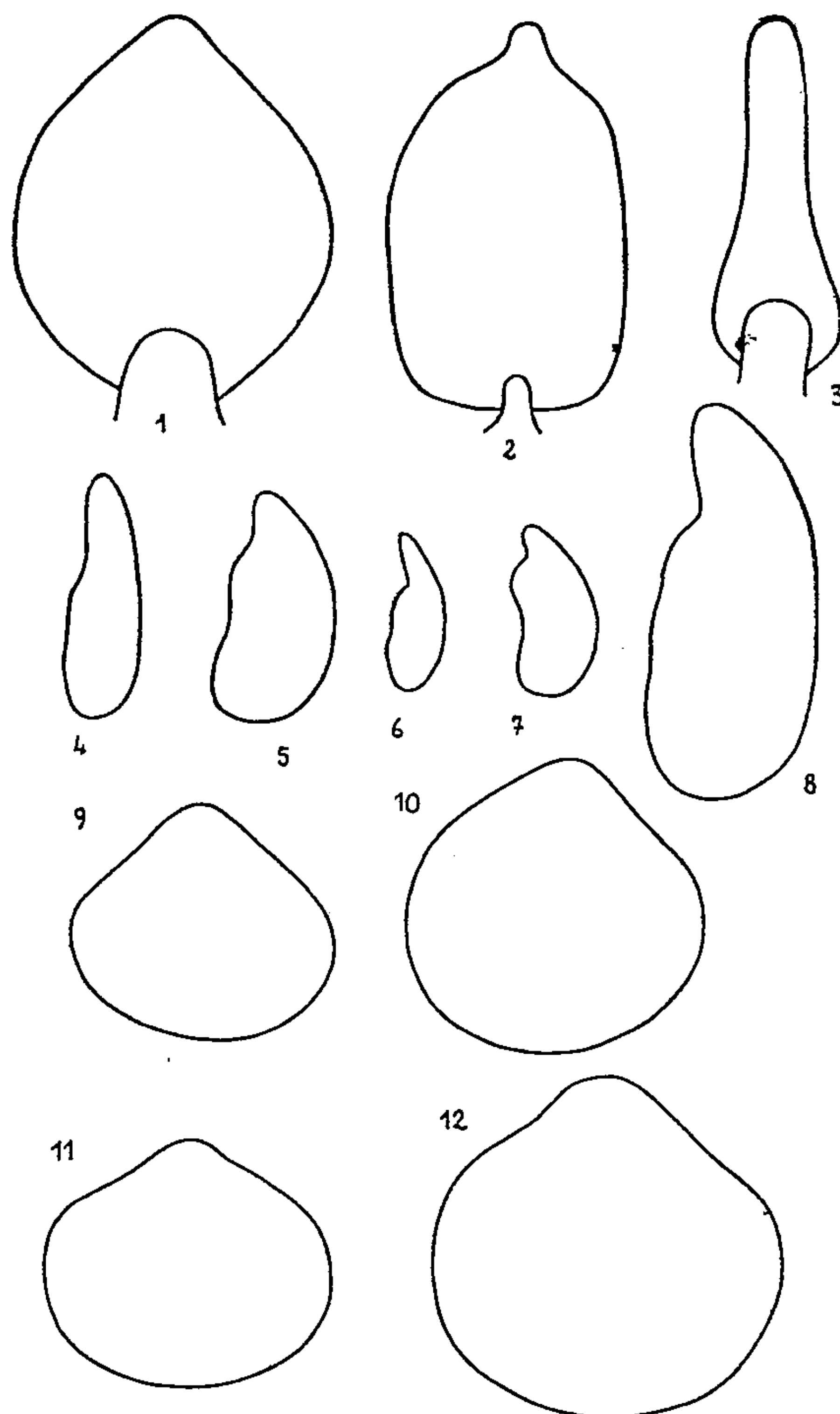
La confusion est telle que dix noms ont été donnés, par un auteur, à des formes de la même espèce, *Pinctada radiata,* en Mer Rouge.

On ne s'est pas attaché à rechercher systématiquement le ou les caractères vraiment spécifiques. Ces derniers peuvent varier légèrement dans une espèce considérée, mais selon des modalités et dans des limites telles que la confusion avec ceux d'une espèce voisine ne peut avoir lieu.

Toutefois, dans sa très belle étude sur l'anatomie de l'« Huître perlière » de Ceylan, Herdman, en 1904 ([1]), a attiré l'attention sur un élément de l'anatomie de cette Huître perlière : la membrane anale, particularité anatomique si curieuse des Aviculidæ. Il avait constaté que quelques espèces observées par lui, présentaient des membranes anales de forme différente. Il avait soupçonné que ce caractère pourrait servir à la distinction des espèces. Hynd, en 1954 ([2]) a confirmé l'observation de Herdman et a figuré les membranes anales de quatre espèces. J'ai obtenu, grâce au matériel qui m'a été adressé, celles des autres, inconnues jusqu'ici.

Herdman dans sa belle étude (1903) ([1]) sur la biologie de l'« Huître perlière, a décrit les stades de développement de l'œuf jusqu'au moment

où la larve pélagique se fixe au sol sur un support. Il a fort bien représenté la forme définitive de la coquille de la larve pélagique, qu'on appelle prodissoconque. Mais n'ayant pas, dans ce cas, de terme de comparaison, il n'a pu soupçonner qu'il y avait là également un caractère important de



1. Membrane anale de *Pinctada nigra* (Gould).
2. Membrane anale de *Pinctada margaritifera* (L.).
3. Membrane anale de *Pinctada maculata* (Gould).
4. Impression musculaire de *Pinctada chemnitzi* (Philippi).
5. Impression musculaire de *Pinctada martensi* (Dunker).
6. Impression musculaire de *Pinctada nigra* (Gould).
7. Impression musculaire de *Pinctada radiata* (Leach).
8. Impression musculaire de *Pinctada maxima* (Jameson).
9. Vue, en plan, d'une valve de la prodissoconque de *Pinctada radiata* (Leach).
10. Vue, en plan, d'une valve de la prodissoconque de *Pinctada mazatlanica* (Hanley).
11. Vue, en plan, d'une valve de la prodissoconque de *Pinctada martensi* (Dunker).
12. Vue, en plan, d'une valve de la prodissoconque de *Pinctada nigra* (Gould).

la distinction des espèces. Disposant d'un matériel suffisant, j'ai pu reconnaître les prodissoconques de presque toutes les espèces du genre *Pinctada* actuellement vivantes. L'étude des Ostréidés m'a appris que sur

les jeunes Huîtres bien conservées, les deux valves de la prodissoconque sont intactes à l'extrémité de la coquille définitive. La forme générale des valves de la prodissoconque varie selon l'espèce. C'est un très bon caractère spécifique.

Enfin l'examen de la riche collection du Laboratoire de Malacologie m'a permis de constater l'importance très grande du point de vue de la distinction des espèces, d'un caractère très commun sur lequel les auteurs n'avaient pas eu, jusqu'ici, leur attention attirée. Il s'agit de la forme de l'ensemble du muscle adducteur des valves et du muscle rétracteur du pied, ensemble qui se traduit, à l'intérieur des deux valves par ce qu'on nomme l'impression musculaire. Lorsqu'on examine un très grand nombre d'échantillons avec des exemplaires ayant vécu dans des conditions exceptionnelles, plus ou moins déformés, on constate certes de petites variations. Mais elles sont si faibles qu'on reconnaît très rapidement le mode spécifique auquel ils se rapportent.

Nous voici donc en présence, pour distinguer les espèces de ce genre, de trois très bons caractères spécifiques : la membrane anale, la prodissoconque et l'impression musculaire. J'aurai, pour la première fois, mis en évidence les deux derniers. L'espèce est donc bien ici encore une réalité morphologique.

Un travail comportant la distinction et la classification des espèces du genre *Pinctada* est achevé et paraîtra bientôt.

Je considère qu'il y a dans les résultats ainsi obtenus, une contribution importante au problème de l'espèce et surtout de l'évolution des espèces. Nous pouvons dire dès maintenant que ce ne sont pas les facteurs extérieurs pouvant agir sur les caractères de la coquille qui sont en jeu ici. Ce ne sont pas ces facteurs extérieurs ni la concurrence vitale qui peuvent modifier la prodissoconque, la membrane anale et la forme des muscles adducteur et rétracteur. Les facteurs qui interviennent doivent agir plus profondément et atteindre la structure moléculaire même du protoplasma. Cela nous amène à considérer l'animal comme un tout, dont les éléments ne peuvent se modifier isolément. Il y a coordination des éléments de l'ensemble. Comment peut-on l'envisager ? C'est ce que j'essaierai de préciser plus tard.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) W. A. Herdman, *Report Govt. Ceylon Pearl Oyster Fish.*, London, Pt. 1, 1903, p. 1-146 et Pt. 2, 1904, p. 1-76.

(2) J. S. Hynd, *Austral. J. Mar. Freshw. Res.*, Melbourne, 6, 1955, p. 98-137.

EMBRYOLOGIE. — *Sur l'existence d'un diverticule du cloaque pouvant donner naissance à l'uretère chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de Mlle **Simone Calame**, présentée par M. Robert Courrier.

En l'absence du canal de Wolff, la paroi cloacale de l'embryon de Poulet est capable de former un diverticule analogue à la partie postérieure d'un canal de Wolff normal et donnant naissance à l'uretère.

La différenciation du système urogénital de l'embryon de Poulet débute au stade 12 somites par la formation du pronéphros lequel donne naissance au canal de Wolff entre les 10e et 14e somites. Au-delà du 15e somite le canal de Wolff progresse dans l'aire intermédiaire, de façon autonome, en direction caudale, et atteint l'intestin postérieur auquel il se joint au stade 35 somites. Sur le trajet du canal de Wolff, entre les 15e et 30e somites, des tubules mésonéphrétiques se différencient dans le mésenchyme méso-néphrogène et s'abouchent au canal.

Dans une Note précédente (1) j'ai montré à la suite de Boyden (2), Grünwald (3), que le canal de Wolff est l'inducteur du mésonéphros. Si l'on arrête le canal de Wolff avant qu'il ne pénètre dans la zone mésonéphrogène, les tubules mésonéphrétiques ne se différencient pas. La technique utilisée est la suivante : on place un obstacle de tissu (foie d'embryon de Poulet de 8 jours) dans l'aire intermédiaire d'un jeune embryon de Poulet, sur le trajet du canal de Wolff et en arrière de l'extrémité caudale du canal, c'est-à-dire juste au-delà du dernier somite différencié pour un stade compris entre les stades 15 et 30 somites. L'extrémité du canal vient buter contre cet obstacle et le canal est arrêté à ce niveau. Si l'opération a lieu au stade 15 somites, le mésonéphros ne se forme pas. Au stade 18-20 somites, il existe un fragment de canal entre les 15e et 20e somites et un amas de mésonéphros se différencie au niveau du canal formé.

Dans de tels embryons, on observe fréquemment, en position caudale, la présence d'un court diverticule issu du cloaque. La position et la structure de ce diverticule sont analogues à celles d'un tronçon postérieur de canal de Wolff. Il donne naissance à l'uretère.

J'ai réalisé une série expérimentale de 132 embryons pour étudier ce phénomène. Le canal de Wolff est arrêté à différents niveaux entre les 15e et 26e somites. Les embryons sont sacrifiés à des âges échelonnés entre le 3e et le 12e jour d'incubation. La présence d'un diverticule est notée après dissection des embryons sacrifiés au-delà du 4e jour. L'étude histologique confirme que, dans tous ces cas, le canal de Wolff n'a pas franchi l'obstacle placé sur son trajet.

Ce diverticule existe dans 35 % des cas chez des embryons de 6 jours. Il donne naissance à l'uretère. A 8, 10 et 12 jours j'ai pu étudier quelques

embryons qui possèdent un métanéphros parfaitement différencié bien que le canal de Wolff et le mésonéphros soient limités à la région tout à fait antérieure ou n'existent pas (tableau).

Tableau des opérations.

Age (jours).	Nombre de cas.	Présence d'un diverticule.	Côté opéré gauche.	Côté opéré droit.	Présence d'un uretère.	Présence d'un métanéphros.
3-4	12	6	0	6	Trop jeunes	Trop jeunes
6	36	14	7	7	13	Trop jeunes
7	36	9	5	4	6	Trop jeunes
8	28	6	3	3	3	3
10-12	12	4	3	1	2	2

La formation d'un tel diverticule ou « duct-like structure » dans les mêmes conditions expérimentales a été signalée chez les Batraciens par Van Gertruyden ([4]), Holtfreter ([5]). Boyden ([6]) a décrit chez le Poulet la formation d'anses ou de digitations cloacales au moment de l'arrivée du canal de Wolff au niveau du cloaque.

Le pourcentage des cas obtenus dans mes expériences semble indiquer qu'il s'agit là d'un phénomène de double assurance.

(*) Séance du 20 juin 1960.
([1]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3033.
([2]) A. Boyden, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 24, 1927, p. 572.
([3]) P. Grünwald, *Roux' Arch.*, 136, 1937, p. 786.
([4]) J. Van Gertruyden, *Arch. Biol.*, 57, 1946, p. 145-181.
([5]) J. Holtfreter, *Rev. Canad. Biol.*, 3, 1944, p. 220-250.
([6]) A. Boyden, *Amer. J. Anat.*, 30, 1922, p. 163-202.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C.N.R.S.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la structure et la forme de l'émission vocale au cours de la conversation téléphonique.* Note de M. **Pierre Chavasse**, présentée par M. Camille Gutton.

Nous avons signalé antérieurement ([1]) l'existence, dans la voix naturelle parlée, d'émissions hydrodynamiques et infrasonores d'intensité très supérieure à celle des fréquences du spectre audible et l'importance essentielle de leur action sur le fonctionnement des microphones à charbon. Nous avons, avec M. Fromentin, analysé ce mécanisme en étudiant l'intensité, la forme évolutive et la fréquence de ces composantes. A cet effet, nous avons, au moyen d'un microphone à condensateur spécial, « polarisé par une tension de haute fréquence (55 000 Hz) », fonctionnant réellement en piston, de manière à éviter la création d'un champ hétérogène avec composantes positives et négatives aux divers points de la surface, et qui répondait mécaniquement et électriquement à des forces statiques ou de très basse fréquence, mesuré et oscillographié les tensions produites par l'émission atmo-pneumonique dont les sons de la parole ne sont qu'une modulation, mais dont ils reçoivent leur énergie.

Les mesures qui ont porté sur 20 sujets (14 hommes et 6 femmes) ont fait apparaître les résultats suivants qui sont exprimés non seulement en baryes (amplitudes maximales), mais en baryes par seconde (vitesses de variation dans le temps, dont l'influence paraît très importante).

	Impulsions hydrodynamiques.			Infrasons.		
	Pressions (baryes).	Temps d'établissement. (s).	Temps de décroissance (s).	Pressions (baryes).	Temps d'établissement (s).	Temps de décroissance (s).
Moyennes	126	0,015	0,03	110	0,03	0,08
Maximums	240	0,02	0,08	160	0,1	0,15
Minimums	30	0,01	0,01	20	0,01	0,02

	Vitesses de croissance (baryes/s).	Vitesses de décroissance (baryes/s).	Vitesses de croissance (baryes/s).	Vitesses de décroissance (baryes/s).
Moyennes	8 500	5 500	2 713	1 279
Maximums	15 000	24 000	7 000	5 500
Minimums	1 000	1 000	500	375

Si l'on compare les valeurs des pressions hydrodynamiques ou infrasonores à celles des composantes vocales audibles (de 5 à 10 baryes dans les conditions de mesures précédentes) on constate qu'elles sont de 2 à 44 fois plus élevées (6 à 33 dB), ce qui, ajouté à leur grande vitesse de variation (ondes à front raide), explique leur action sur le mécanisme non linéaire de la réponse des microphones à charbon à la voix humaine.

Les fréquences des émissions infrasoniques — distinctes de celles des poufs d'air — sont très basses et comprises entre 1 et 10 p/s. Elles se rapprochent donc de la fréquence d'émission des phonèmes [2].

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1902.
(2) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1620.

ENDOCRINOLOGIE. — *Activité œstrogénique du corps jaune en réponse à la testostérone chez la Ratte en lactation ou recevant de la réserpine.* Note de M. **Jean-Jacques Alloiteau**, présentée par M. Robert Courrier.

La fonction œstrogénique latente révélée chez les rattes ainsi traitées semble une propriété commune à tous les types de corps jaunes. Un androgène fourni par le corps jaune ou par le placenta serait à l'origine de l'œstrogène spontanément sécrété par le corps jaune de fin de gestation.

Le corps jaune (C. J.) sécrète la progestérone; il a aussi, au moins chez la Ratte en fin de gestation, une fonction œstrogénique [1]. Cette fonction, d'autres types de C. J. la possèdent en puissance : il suffit, pour la révéler, de mettre ces C. J. en présence d'un androgène convenable, qui est probablement converti en œstrogène. Ceci est vrai pour le C. J. non fonctionnel de la Ratte sans hypophyse [2], pour le C. J. — fonctionnel [3] — de la Ratte à hypophyse greffée dans le rein [4] et pour le C. J. de la Ratte intacte [5].

Nous allons montrer que cette fonction peut encore être révélée chez la Ratte qui allaite ou reçoit de la réserpine.

1. Rattes en lactation. — Le C. J. de la Ratte qui allaite permet le déciduome traumatique : il est fonctionnel; mais l'aspect du vagin écarte l'idée qu'une quantité appréciable d'œstrogène puisse être sécrétée par l'ovaire. La sécrétion d'un œstrogène par le C. J. de lactation mis en présence de propionate de testostérone (P. T.) ressort des expériences suivantes :

Expérience A. — *a.* Chez six rattes bonnes nourrices on commence, en moyenne 6 jours après la mise-bas et pour 8 jours, un traitement sous-cutané quotidien de 1 mg de P. T. Chez les quatre femelles ayant conservé des petits — sévèrement sous-alimentés — la mucification vaginale, très belle, comme en fin de gestation, prouve l'intervention d'un œstrogène.

b. Six rattes sont traitées de la même façon, mais après ablation des C. J. Le vagin, très médiocrement mucifié lorsque ont été épargnés un ou deux C. J., est, pour une destruction plus complète, proche de l'état de repos, indiquant l'absence d'œstrogène. Les petits sont ici mieux nourris.

Expérience B. — Dix rattes en lactation ont reçu 100 µg de P. T. par jour; quatorze ont reçu 50 µg. Trois fois dans le premier groupe, deux fois dans le second, la mucification est de type gestatif. Dans les autres cas, elle est médiocre ou nulle. Ni le nombre des petits (de 1 à 9), ni la date d'instauration ou la durée du traitement ne semblent influencer l'état du vagin.

Expérience C. — Des fragments de gélatine contenant en suspension de 500 à 700 µg de P. T. ont été insérés, une seule fois, dans la capsule ovarienne de six rattes en lactation : quatre fois la mucification a été

belle. Des doses comparables placées sous la capsule rénale de quatre autres femelles en lactation sont restées pratiquement inefficaces.

2. Rattes recevant de la réserpine. — La Ratte recevant de la réserpine est dans un état comparable à la lactation ([6]). Sachant que l'œstrogène provoque la fermeture des acini mammaires et, en présence de progestérone (ou de testostérone), une très belle mucification vaginale ([6]), les expériences suivantes montrent que, chez la Ratte traitée à la réserpine, le P. T. fait apparaître un œstrogène, mais seulement s'il y a des C. J.

Expérience A. — *a.* Cinq rattes reçoivent, dès l'œstrus et pendant 10 jours, une injection sous-cutanée quotidienne de 125 μg de réserpine (Serpasil Ciba). L'utérus pèse en moyenne 154 mg; le vagin est à peine mucifié, presque au repos; les acini mammaires sont très dilatés.

b. Cinq rattes sont traitées comme les précédentes; de plus, 3 jours après l'œstrus, on institue des injections quotidiennes de 50 μg de P. T. L'utérus pèse 329 mg; la mucification vaginale, bien plus belle et plus haute que chez les témoins est, trois fois, typiquement gestative; les acini mammaires ne sont ouverts que chez une ratte dont les C. J. étaient médiocres.

De l'œstrogène apparaît donc sous l'effet du P. T. chez les rattes traitées par la réserpine. L'expérience suivante prouve que des C. J. doivent être présents.

Expérience B. — *a.* Quatre rattes reçoivent 125 μg de réserpine et 100 μg de P. T. Le poids utérin est de 728 mg; le vagin est typiquement gestatif; les acini sont fermés.

b. Neuf rattes reçoivent le même traitement, mais, avant de commencer le P. T., on énuclée les C. J. Le poids utérin tombe à 346 mg; bien qu'il y ait parfois quelques restes de C. J., la mucification vaginale est de type lactation, bien moins belle que celle des animaux ayant tous leurs C. J. Six fois les acini sont largement ouverts, trois fois ils le sont à peine.

c. Pour compenser la carence en progestérone, six rattes traitées comme celles du groupe précédent reçoivent en outre chaque jour 2 mg de progestérone. Lorsque les C. J. ont été correctement enlevés, les acini sont largement ouverts; le vagin confine au repos; l'utérus pèse 238 mg.

d. Pour obvier au délabrement ovarien inhérent à l'ablation des C. J., on utilise des rattes en œstrus permanent, sans C. J. Quatre femelles de ce type reçoivent réserpine et progestérone (2 mg par jour). L'utérus pèse 436 mg; les acini, inégalement développés, sont distendus; le vagin est au repos. Un lot analogue reçoit en plus 100 μg de P. T. par jour; le vagin est encore au repos; les acini sont très distendus; l'utérus pèse 474 mg.

Commentaires. — Comme d'autres déjà connus ([2]), ([4]), ([5]), les deux types de C. J. étudiés ici sécrètent un œstrogène, lorsqu'on les met en présence d'un androgène; la fonction œstrogénique semble donc exister dans toutes les catégories de C. J. de la Ratte. Sans discuter la conversion

possible de l'androgène en œstrogène, qui nous semble le mécanisme le plus vraisemblable de la biosynthèse de l'œstrogène par le C. J. (7), interrogeons-nous sur la signification de cette fonction œstrogénique. Reportons-nous à la deuxième moitié de la gestation : le C. J. sécrète alors en abondance un œstrogène (4), sans lequel la gestation ne peut évoluer normalement. Tout jeune C. J. pouvant être appelé à devenir gestatif, il est normal qu'il possède les structures nécessaires à cette fonction œstrogénique. Nous avions pensé que, différant en cela de son homologue hypophysaire, la prolactine placentaire stimulerait ces structures (4). Mais la Ratte sans hypophyse apporte la preuve que la fonction œstrogénique ne requiert nulle stimulation lutéotrophe (2). Par contre, il suffit, semble-t-il, de mettre n'importe quel type de C. J. en présence d'un androgène convenable pour qu'il sécrète un œstrogène. On peut se demander si la présence d'un androgène, condition suffisante, n'est pas également une condition nécessaire. S'il en est ainsi, le C. J. de fin de gestation ne fabriquerait un œstrogène que parce que lui serait offerte une substance de nature androgénique née soit dans le C. J. lui-même sous l'effet de la prolactine placentaire, soit dans le placenta.

(1) J. J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1343.
(2) R. L. Noble, *J. Endocrinology*, 1, 1939, p. 184.
(3) M. Nikitovitch-Winer et J. W. Everett, *Endocrinology*, 62, 1958, p. 522.
(4) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1718.
(5) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2410.
(6) G. Mayer, J. M. Meunier et J. Rouault, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 524.
(7) J. J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1566.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'existence de deux types de substances à activité hypophysiotrope : α-CRF et β-CRF.* Note de MM. **Roger Guillemin, Andrew Schally, Richard Andersen, Harry Lipscomb** et **John Long**, transmise par M. Robert Courrier.

α-CRF est une substance, ou un groupe de substances, à faible activité hypophysiotrope *in vivo* et *in vitro* dont le comportement chromatographique et la composition en acides aminés en font des analogues d'α-MSH. β-CRF est un peptide qui semble apparenté à la vasopressine et dont l'activité hypophysiotrope est 50 à 100 fois supérieure à celle d'α-CRF.

La chromatographie sur carboxyméthylcellulose (CMC) d'un extrait posthypophysaire permet, dans des conditions que nous avons décrites antérieurement ([1]), de séparer ocytocine, β-MSH, α-MSH ([2]), CRF ([3]), lysine-vasopressine (LVP), arginine-vasopressine et hormone corticotrope (ACTH). Cependant α-MSH, CRF et LVP ne sont jamais parfaitement séparés et se trouvent en général dans un pic unique. Nous avons démontré que ce concentrat (α-MSH, CRF, LVP) provenant de la chromatographie sur CMC peut être résolu par la technique de Craig (CCD) en deux pics principaux avec des coefficients de distribution k extrêmement différents ([4]) : l'un contient LVP, l'autre α-MSH et une substance à activité CRF mal séparée de α-MSH, confirmant ainsi les résultats rapportés par Gros et de Garilhe ([5]). De Garilhe ([6]) et nous-mêmes ([7]), ([8]) avons démontré par la suite que cette activité CRF pouvait être séparée de la molécule d'α-MSH ([8]). Nos derniers résultats montrent que l'activité CRF qui accompagne α-MSH est due à un ou plusieurs peptides séparés d'α-MSH par CMC ou chromatographie sur papier dans les systèmes BuOH, AcOH, H_2O, 4/1/5; acétone-H_2O, 5/2, 3° C; *m*-crésol-H_2O, 95/5, et qui contiennent les acides aminés suivants : méth, sér, tyr, gluta, his, phé, arg, try, gly, lys, pro, val, thré, ala, leu, c'est-à-dire tous les acides aminés de α-MSH plus thré, ala, leu. L'activité CRF est observée *in vivo* ou *in vitro* dans les tests décrits antérieurement ([9]), ([10]) à des doses de 0,5 à 2,0 μg. La substance a une activité ACTH inhérente de 0,1 u/mg, vasopressive de 0,1 à 0,2 u/mg et mélanophorétique de 0,1 à $0{,}3 . 10^7$ u/mg, soit 1/10e à 1/5e de α-MSH. A cause de ses ressemblances avec α-MSH, cette substance ([11]) à activité CRF a été appelée α-CRF.

Ces résultats nous ont conduits à considérer l'hypothèse qu'α-CRF n'est pas identique avec la substance que nous avions purifiée antérieurement par d'autres méthodes et dont les caractéristiques semblent être assez différentes de celles rapportées pour α-CRF : présence de cystéine dans la molécule, activité hypophysiotrope spécifique 50 à 100 fois plus élevée que celle d'α-CRF, pas d'activité corticotrophique inhérente. Nous avons alors décidé d'explorer en détails le pic contenant LVP après distribution

par CCD. Utilisant la chromatographie sur papier dans les systèmes BuOH, AcOH, H_2O, 4/1/5 et *m*-crésol, H_2O, 95/5, de même que sur CMC dans des conditions spéciales ([12]) où lys-vasopressine et α-MSH ont des *k* inversés par rapport à ceux des conditions usuelles ([1]), nous avons pu mettre en évidence une activité CRF considérable qui n'est pas due à lys-vasopressine et qui se trouve sur la partie descendante de la courbe (Folin-Lowry) du pic de lys-vasopressine.

Cette substance qui semble être un analogue de la vasopressine, contient de la cystéine, et stimule la décharge d'ACTH *in vivo* et *in vitro* à des niveaux de 0,05 à 0,1 μg. La substance correspondant à cette activité hypophysiotrope a été appelée β-CRF.

La substance à activité CRF rapportée par Gros et de Garilhe ([5]) semble bien correspondre à ce que nous appelons α-CRF. α-CRF et β-CRF sont des peptides à point isoélectrique très élevé ($\geqq$ pk α-MSH). Nos résultats ne sont donc pas en accord avec la récente observation de Royce et Sayers ([13]) : la présence de deux zones d'activité CRF dans leur séparation sur CMC d'un extrait hypothalamique ne peut s'expliquer que par la présence d'un composant acide ou, plus probablement, par une surcharge de la colonne de CMC dans les conditions utilisées par ces auteurs. En effet, la séparation sur CMC d'un extrait d'hypothalamus de porc préparé comme dans ([1]) nous a conduits à la mise en évidence d'une seule zone d'activité CRF, immédiatement précédant l'émergence de LVP. C'est là un stage de purification où α-CRF et β-CRF sont encore confondus, si bien que nous ne savons pas encore si les deux types de molécule α-CRF et β-CRF sont présents dans l'hypothalamus ou si l'on n'y trouve que β-CRF.

Devant la différence importante des activités hypophysiotropes spécifiques de β-CRF et α-CRF et considérant les résultats préliminaires sur leurs acides aminés il semble que β-CRF soit le médiateur neurohumoral de la décharge d'ACTH alors que α-CRF représenterait un analogue d'α-MSH, fragment possible vers la biosynthèse de l'ACTH. Nous étudions actuellement l'homogénéité de nos préparations de β-CRF pour en aborder la composition et la structure ([14]).

([1]) A. V. SCHALLY et R. GUILLEMIN, *Texas Rep. Biol. and Med.*, 18, 1960, p. 133.

([2]) MSH : hormone mélanophorétique.

([3]) CRF : « corticotropin releasing factor », ou facteur hypophysiotrope.

([4]) R. GUILLEMIN, A. V. SCHALLY, R. N. ANDERSEN et J. M. LONG, *Fed. Proc.*, 19, 1960, p. 239.

([5]) C. GROS et M. PRIVAT DE GARILHE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2234.

([6]) M. PRIVAT DE GARILHE, *Séminaires Collège de France*, février 1960 (sous presse).

([7]) R. GUILLEMIN, *Séminaires Collège de France*, février 1960 (sous presse).

([8]) A. V. SCHALLY, R. N. ANDERSEN, H. S. LIPSCOMB, J. M. LONG et R. GUILLEMIN, *Proc. Endocrine Soc. meet.*, 28, 1960.

([9]) R. GUILLEMIN, W. E. DEAR, H. S. LIPSCOMB et B. J. NICHOLS, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 101, 1959, p. 107.

(10) R. Guillemin, W. R. Hearn, W. R. Cheek et D. E. Housholder, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 487.

(11) Il semble bien qu'il s'agisse en fait de plusieurs substances, toutes très proches dans leur composition en acides aminés et qui se présentent comme des analogues d'α-MSH d'origine naturelle.

(12) A. V. Schally, R. N. Andersen, J. M. Long et R. Guillemin, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1960 (sous presse).

(13) P. C. Royce et G. Sayers, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 103, 1960, p. 447.

(14) Travaux subventionnés par divers octrois du Ministère américain de la Santé Publique (U.S.P.H.S.), nº A 2543 et contrat AF 41 (657)-224.

(Department of Physiology,
Baylor University College of Medicine, Houston, U. S. A.,
et Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie,
Collège de France.)

BIOLOGIE. — *Nouvelle preuve d'un déterminisme imaginal des castes chez* Halictus marginatus *Brullé*. Note de Mme **Cécile Plateaux-Quénu**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'absence de polymorphisme morphologique entre reines et ouvrières de *Halictus marginatus*, jointe à la biologie particulière de cette espèce sociale, nous incita à formuler l'hypothèse d'un déterminisme imaginal des castes. Une expérience préliminaire (1) étayait cette hypothèse : treize femelles, futures ouvrières, écloses en août 1958, furent prélevées dans un nid de troisième année, le nid A, et introduites, le 6 octobre 1958, dans un nid de dernière année, le nid B, ouvert, d'où s'échappaient des mâles; elles demeurèrent dans B tout l'hiver en compagnie des jeunes fondatrices écloses dans ce nid.

Le comportement normal d'une ouvrière issue de A est de demeurer dans A, d'y construire de nouvelles cellules puis de s'alimenter sur les fleurs avant d'entreprendre le stockage du pollen dans A. Le comportement normal d'une fondatrice issue de B est de quitter B, de s'alimenter sur les fleurs puis de chercher, aux environs de B, un emplacement favorable à la construction d'un terrier, enfin d'entreprendre le creusement puis l'approvisionnement d'un nid nouveau.

Les treize femelles marquées, qui étaient destinées à devenir ouvrières, ont manifesté, au printemps 1959, un comportement typique de fondatrices. L'une d'entre elles, marquée d'un point rouge à l'abdomen, creusa sous nos yeux, le 2 avril 1959, un terrier, le nid C, à une distance de 1 m de B.

Cette expérience nous apprit que le comportement de fondation n'était pas déterminé à la mue imaginale et que les circonstances biologiques auxquelles étaient soumis les adultes, après leur éclosion, semblaient influencer leur destinée. Il restait cependant, avant de pouvoir affirmer que la femelle rouge était réellement devenue une « reine », ne différant en rien d'une reine normale, à suivre son comportement ultérieur.

Le 12 avril 1960, nous déterrâmes le nid C, creusé par l'insecte un an auparavant. Ce nid venait de s'ouvrir. Nous y trouvâmes la femelle rouge et quatre femelles-filles. La femelle rouge, longue de 9,5 mm, était fécondée et renfermait du corps gras en abondance; ses ovaires présentaient un fort épaississement au niveau du germarium. Les quatre femelles-filles mesuraient respectivement 9,5, 9,5, 9 et 8,2 mm; elles étaient vierges et avaient des ovaires à l'état de repos.

La femelle rouge, après avoir manifesté, en fondant un nid nouveau, un comportement typique de fondatrice, est donc devenue, par la suite,

une reine, en tous points comparable à la reine d'un nid de deuxième année :

— fécondée : sa spermathèque était remplie de sperme;

— féconde : elle donna naissance à quatre filles, or toute reine produit, au cours de sa première année de vie, de deux à six ouvrières [1];

— longève : elle était âgée de 20 mois au moment du déterrage; elle avait passé au repos deux hivers successifs : 1958-1959 et 1959-1960.

Or cette femelle rouge, si elle était restée dans son nid d'origine, le nid A, âgé de 3 ans, serait demeurée vierge, stérile et serait morte, comme une ouvrière, au bout d'un an, à la fin de l'été ou, au plus tard, à l'automne 1959.

Ces faits nouveaux plaident en faveur d'un déterminisme imaginal des castes chez *Halictus marginatus* : les femelles naîtraient morphologiquement et physiologiquement semblables et ne seraient différenciées, fonctionnellement, que par la suite; *dans cette différenciation, la fécondation interviendrait de façon prépondérante.* De plus, *l'inhibition exercée par la reine sur ses filles empêcherait le développement de leurs ovaires.*

Il eût été intéressant de laisser subsister le nid de la femelle rouge pendant plusieurs années, jusqu'à la production simultanée de mâles et de femelles. Il nous fut malheureusement impossible d'attendre cet évènement : la bourgade de *Halictus marginatus* était menacée d'une mort imminente par suite du goudronnage du chemin sur lequel elle avait pris naissance.

(1) C. PLATEAUX-QUÉNU, *Thèse* (*Ann. Biol.*, 25, fasc. 9-10-11-12, 1959, p. 325 à 345).

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Paris et Station biologique des Eyzies, Dordogne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure chimique de la « substance royale » de la reine d'abeille* (Apis mellifica *L.*). Note de MM. **Michel Barbier** et **Edgar Lederer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous proposons pour la « substance royale » (« Queen Substance ») la formule (I) d'un acide céto-9-décène-2-oïque.

La reine d'abeille sécrète par ses glandes mandibulaires un mélange de substances, dont trois activités biologiques ont été étudiées :

1° l'attractivité pour de jeunes abeilles ouvrières ([1]), ([2]);

2° l'inhibition du développement des ovaires ([3]), ([4]);

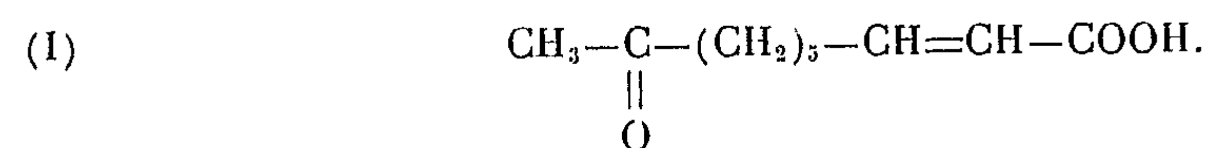
3° l'inhibition de la construction des cellules royales ([3]), ([5]).

Au cours d'une étude chimique de la sécrétion des reines d'abeilles, nous avons isolé en juin 1958 ([12]) un acide F 52-55° (après cristallisation dans le mélange acétone-pentane). Le poids d'équivalence déterminé par titrage potentiométrique est de 183,1; pK 5,8. Le spectre ultraviolet, mesuré dans l'éthanol, montre un maximum à 208,5 mμ ($\varepsilon = 15\,000$) caractéristique d'un acide α-β-insaturé. Ceci est vérifié par la présence de bandes à 5,92 et 6,08 μ dans le spectre infrarouge.

A ce moment, l'intérêt biologique de cette substance n'avait pas été reconnu. A la suite de la Note de Butler, Callow et Johnston ([5]) décrivant une substance F 50° isolée des têtes de reines d'abeilles, et qui avait l'activité caractéristique de la substance royale d'inhiber la construction des cellules royales, nous avons réexaminé cette substance. Mlle Pain ([2]) a alors trouvé (en avril 1960) que l'acide F 52-55° que nous avions isolé, inhibait la construction des cellules royales dans une population de 200 abeilles ouvrières, dès la concentration de 0,1 mg. Afin de vérifier l'identité des deux substances isolées, le Docteur C. G. Butler a bien voulu éprouver notre produit et a observé une activité à la concentration de 0,04 mg pour 150 abeilles.

Dans la présente Note, nous proposons pour cette substance, la structure (I) d'un acide céto-9-décène-2-oïque :

(I)



Le spectre infrarouge mesuré dans KBr anhydre, montre l'absence de groupe OH, la présence d'un carboxyle (5,92 μ) ainsi que la présence probable d'un groupement méthyl-cétone (trois bandes à 5,85, 8,10 et 8,65 μ).

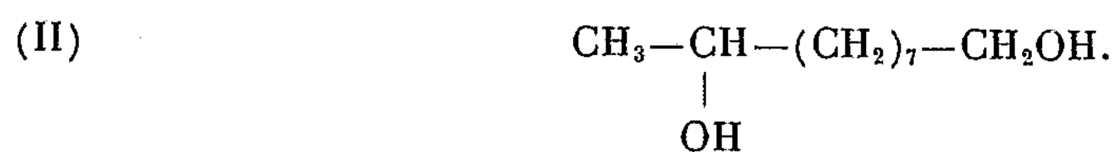
L'existence du groupement méthyl-cétone est démontrée par un test d'oxydation par l'hypoiodite de sodium, effectué sur 0,3 mg de substance, dont le résultat est positif.

La réduction selon Huang-Minlon ([6]) par l'hydrazine en milieu alcalin, également effectuée sur 0,3 mg de produit, conduit à un acide dont l'ester méthylique préparé par action du diazométhane, possède à 150° le même volume de rétention que le décanoate de méthyle authentique [chromatographie en phase gazeuse dans un appareil Pye Argon Chromatographe; pour les détails sur les conditions expérimentales, *voir* ([2])]. L'obtention d'un acide décanoïque par cette réduction, prouve que la chaîne carbonée est en C_{10} et n'est pas ramifiée.

Par action de la 2.4-dinitrophénylhydrazine en solution hydroalcoolique, sur la substance F 52-55°, une 2.4-dinitrophénylhydrazone cristallisée jaune clair, F 115-120° précipite immédiatement. Par chromatographie circulaire sur papier dans le système décaline/diméthylformamide ([7]), on observe une seule tache de R_f 0,05. En ultraviolet, ce dérivé possède un maximum à 362 mμ. L'ester méthylique de la substance F 52-55° donne aussi une 2.4-dinitrophénylhydrazone jaune clair, amorphe, R_f par chromatographie circulaire sur papier dans les mêmes conditions : 0,46; λ_{max} 362 mμ. L'obtention d'un dérivé jaune clair, ainsi que le maximum à 362 mμ, indiquent la présence d'un groupement cétonique non conjugué ([8]).

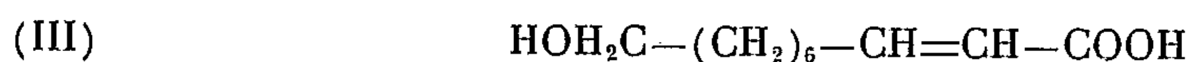
L'oxydation chromique sur 0,4 mg de substance, selon la technique de Schmid et Karrer ([9]), fournit des acides volatils, qu'on entraîne à la vapeur d'eau, au fur et à mesure de leur formation. La chromatographie sur papier de leurs sels d'éthylamine ([10]) indique que la substance inhibitrice de la construction des cellules royales est bien une méthyl-cétone; en effet, le seul acide volatil obtenu est l'acide acétique. Nous avons vérifié par des essais portant sur des quantités identiques d'une méthyl-cétone et d'une éthyl-cétone authentiques, que l'acide acétique et l'acide propionique étaient respectivement obtenus.

La réduction de l'acide (I) par $LiAlH_4$, conduit à une substance neutre, dont le volume de rétention en chromatographie gaz-liquide à 200° est identique à celui du diol synthétique (II) :



La structure (I) proposée a été établie par des essais ayant utilisé au total moins de 5 mg de substance; elle devra être vérifiée par synthèse.

Cette structure possède une analogie remarquable avec celle de l'acide hydroxy-10-décène-2-oïque (III) précédemment isolé de la gelée royale ([11]) :



([1]) J. Pain, *Insectes sociaux*, 3, n° 1, 1956, p. 190.
([2]) M. Barbier et J. Pain, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3740.
([3]) C. G. Butler, *Trans. Roy. Ent. Soc. Lond.*, 105, n° 11, 1954; A, 31, n° 12, 1956; *Exper.*, 13, 1957, p. 256; *Insectes sociaux*, 4, 1957, p. 211.
([4]) J. Pain, *Insectes sociaux*, 2, n° 1, 1955, p. 35.

([5]) C. G. Butler, R. K. Callow et N. C. Johnston, *Nature*, 184, 1959, p. 1871.

([6]) Huang-Millon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

([7]) L. Horner et W. Kirmse, *Liebigs Ann. Chem.*, 599, 1955, p. 48.

([8]) A. E. Gillam, E. S. Stern et E. R. H. Jones, *An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry*, E. Arnold Publishers, Londres, 1955, p. 54.

([9]) H. Bickel, H. Schmid et P. Karrer, *Helv.*, 38, 1955, p. 649; R. Entschel, C. H. Eugster et P. Karrer, *Helv.*, 39, 1956, p. 1263; J. Polonsky, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 1957, p. 929.

([10]) B. Lindqvist et T. Storgards, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 87.

([11]) A. Butenandt et H. Rembold, *Z. Physiol. Chem.*, 308, 1957, p. 284.

([12]) Cet isolement, effectué sous la direction du Professeur T. Reichstein, Institut de Chimie organique de l'Université de Bâle, laboratoire du Docteur O. Schindler, sera décrit dans une publication ultérieure.

(Institut de Biologie physicochimique, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Actions inhibitrices successives des antipodes optiques de la méthionine sur une souche* Salmonella enteritidis. Note de M. **Jacques Nicolle** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il nous a été impossible d'habituer la souche utilisée, *Salmonella enteritidis*, aux antipodes optiques de la méthionine et par des passages alternés sur ces isomères nous avons pu inhiber entièrement la croissance.

Poursuivant nos recherches, sur les actions de certains aminoacides de la série D, nous avons utilisé une souche *Salmonella enteritidis* en présence des antipodes optiques de la méthionine introduits séparément en diverses proportions dans notre milieu synthétique habituel [1] [contenant du sulfate d'ammoniaque et du D (+)-glucose, comme sources d'azote et de carbone].

Pour des concentrations de 0,50 °/₀₀ nous n'avons observé aucune action ; pour 0,75 et 1,00 °/₀₀ la D (+)-méthionine produit une certaine inhibition et à partir de 1,50 °/₀₀ les deux antipodes ralentissent la croissance (l'action de la D (+)-méthionine étant toujours plus importante que celle de la L (—)-méthionine).

Munis de ces renseignements, nous avons alors effectué une série d'expériences (concentration 1,50 °/₀₀ pour chacun des antipodes pris séparément). Après six passages opérés dans des milieux contenant les uns de la L (—)-méthionine et les autres de la D (+)-méthionine, nous avons repiqué les cultures provenantdu milieu « L » dans le milieu « D » et inversement celles provenant de « D » dans « L » (Courbes L_7 et D_7, *fig.* 2) un plus grand ralentissement de croissance s'est alors manifesté; et ensuite il en a été de même pour les inversions pratiquées après le 10e repiquage (courbes L_{10} et D_{10}, *fig.* 2) jusqu'au 22e passage qui a conduit à un arrêt total de la croissance. Au cours des expériences alternées, la D (+)-méthionine a toujours montré un pouvoir inhibiteur plus grand que son antipode optique.

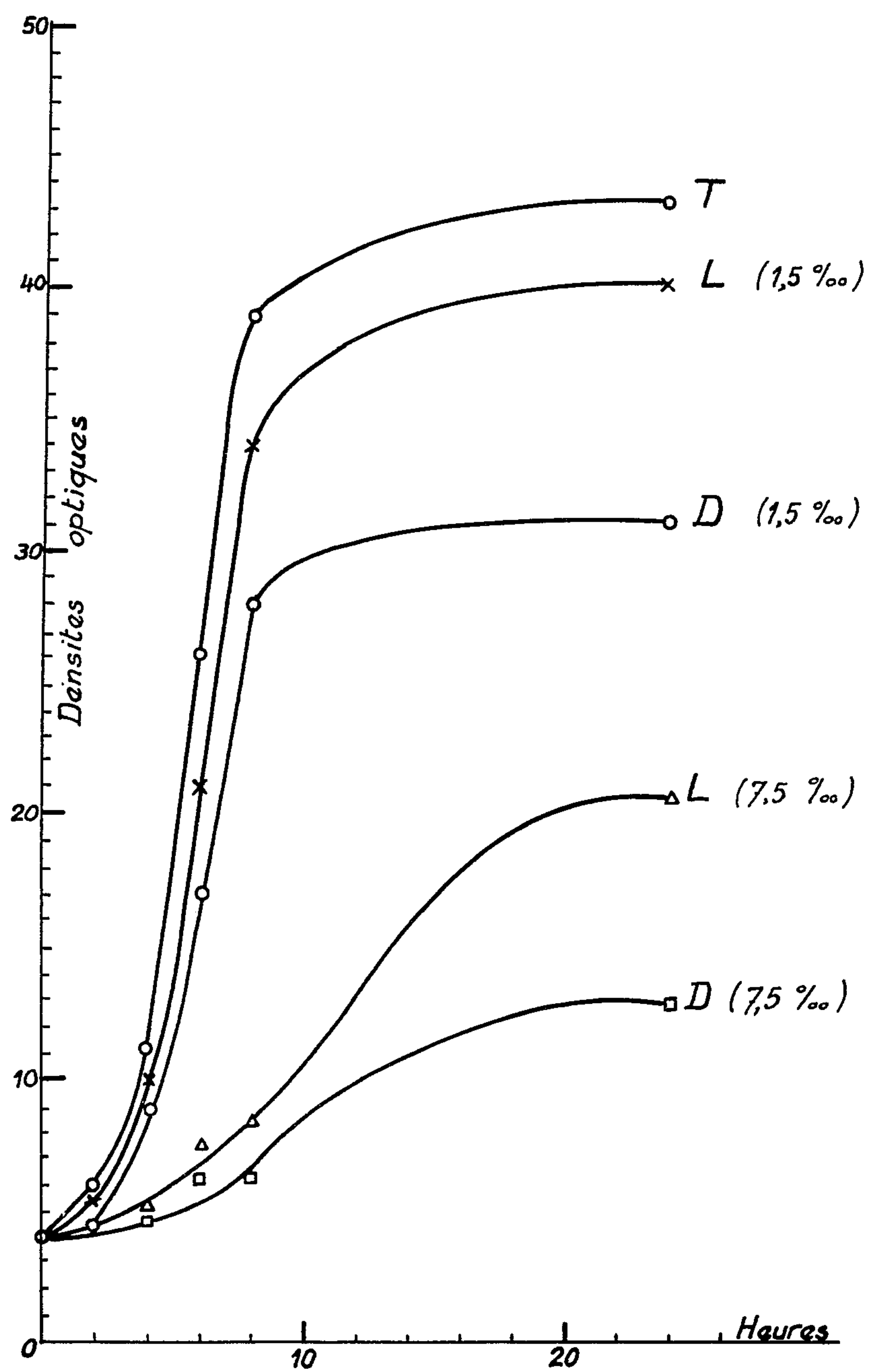


Fig. 1. — Influence des antipodes optiques de la méthionine sur la croissance d'une souche *Salmonella enteritidis* pour diverses concentrations.

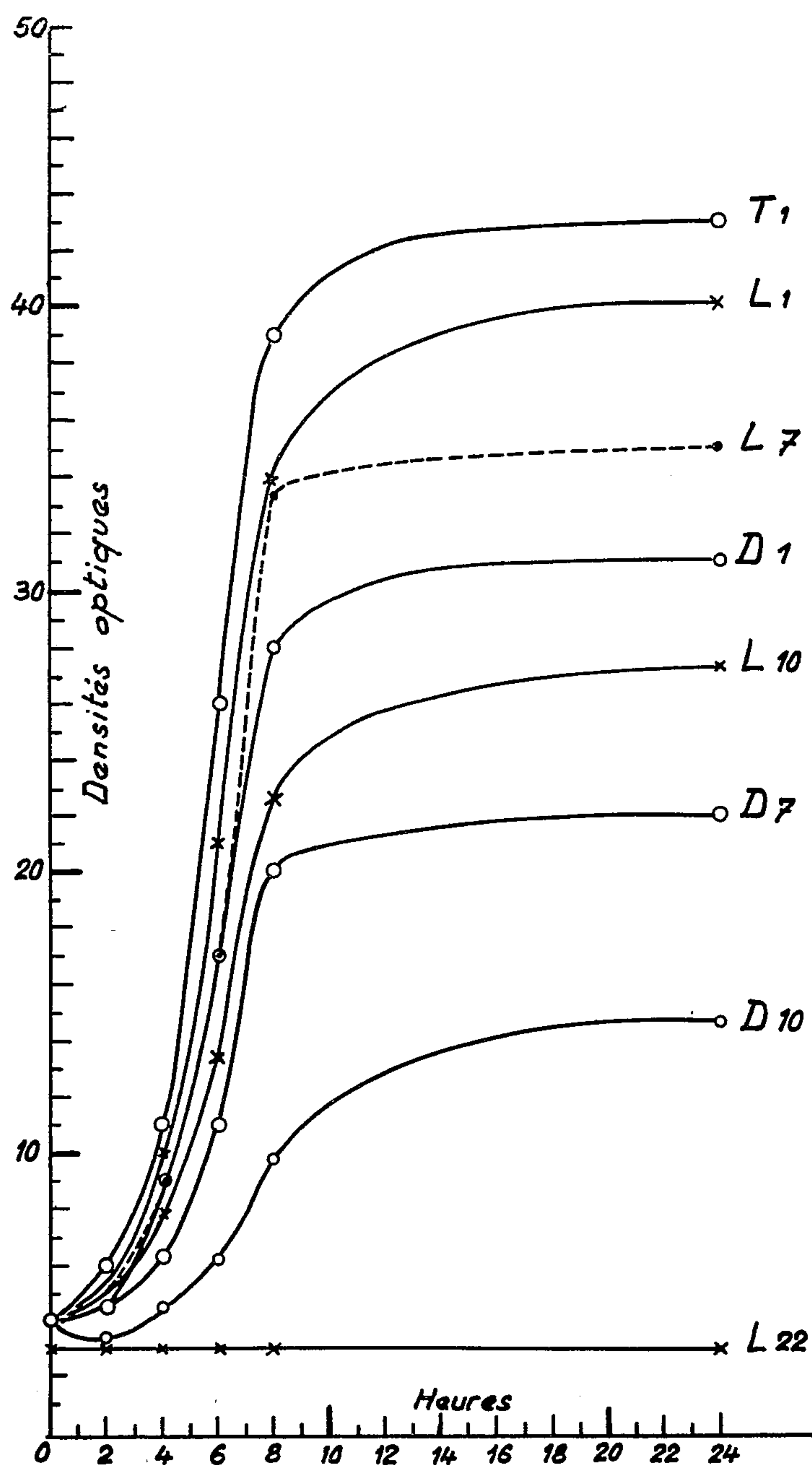


Fig. 2. — Influence des antipodes optiques de la méthionine, sur la croissance d'une souche *Salmonella enteritidis*, à la concentration de 1,50°/₀₀.

T_1, témoin de la première expérience; L_1, milieu contenant la L (—)-méthionine et D_1, milieu contenant la D(+)-méthionine (première expérience); L_7 et D_7, L_{10} et D_{10}, L_{22}, les 7e, 10e et 22e passages dans les mêmes conditions.

(¹) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence de l'action vasodilatatrice directe de l'acide yohimbique et de la Py-tétrahydro-quinoline.* Note (*) de M. RAYMOND-HAMET, présentée par M. René Souèges.

Nous avons montré précédemment (1) que, bien que 13 fois moins toxique que la yohimbine, l'acide yohimbique possède, d'une part une action hypotensive comparable à celle de cette dernière, d'autre part une activité sympathicolytique majeure deux fois plus forte que celle de la dite dernière.

Les essais que nous avons pratiqués avec l'acide yohimbique en utilisant la méthode de Schilf (2) adaptée par nous aux recherches pharmacologiques (3) nous a permis de constater que, comme la yohimbine, l'acide yohimbique possède une action vaso-dilatatrice directe. C'est ainsi que, dans l'expérience dont le tracé est reproduit ici, l'injection de 4 mg d'acide yohimbique dans une ramification de l'artère fémorale a augmenté d'un peu plus de deux fois l'écoulement sanguin de la veine fémorale correspondante.

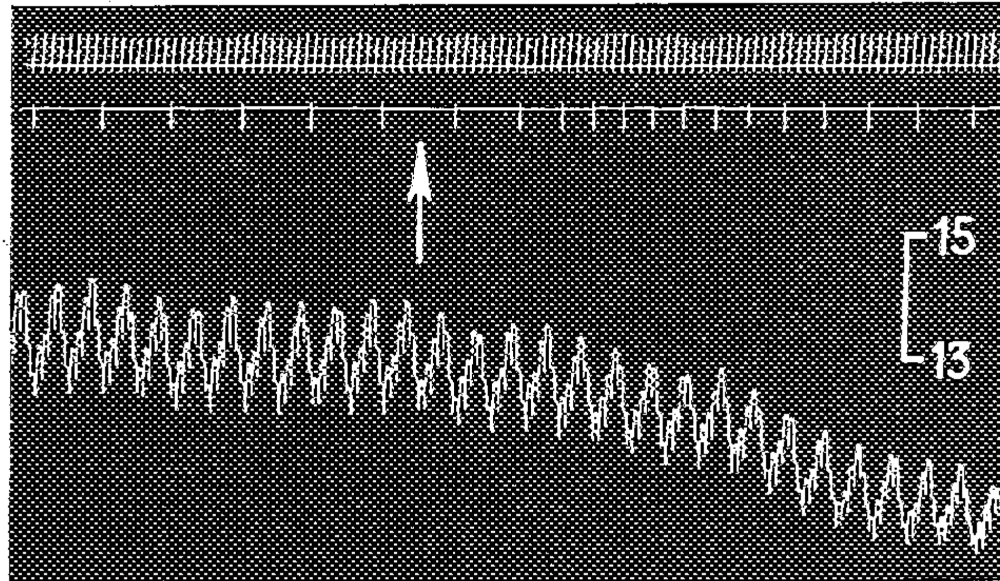


Fig. 1. — Chien de 15 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou, soumis à la respiration artificielle et ayant reçu, pour rendre son sang incoagulable, une injection intraveineuse de 150 mg de polyanétholsulfonate de sodium (Liquoïde Roche). 1re ligne : temps en secondes; 2e ligne : modifications de l'écoulement sanguin de la veine fémorale de la patte postérieure gauche; 3e ligne : variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. Au point marqué par la flèche on a injecté dans une ramification de l'artère fémorale de la patte postérieure gauche 4 mg d'acide yohimbique dissous après salification par l'acide chlorhydrique dans 2 ml de soluté physiologique de chlorure de sodium. Tracé reproduit en grandeur naturelle.

Il nous a paru intéressant de comparer l'action vasculaire directe d'une substance toujours hypotensive comme l'acide yohimbique avec celle de la Py-tétrahydro-quinoline qui, à des doses d'ailleurs variables suivant les

animaux, produit tantôt de l'hypotension, tantôt de l'hypertension. Nous avons pu nous assurer qu'aussi bien aux doses faibles (2 mg) qu'aux doses fortes (20 mg), la Py-tétrahydro-quinoline injectée dans une ramification

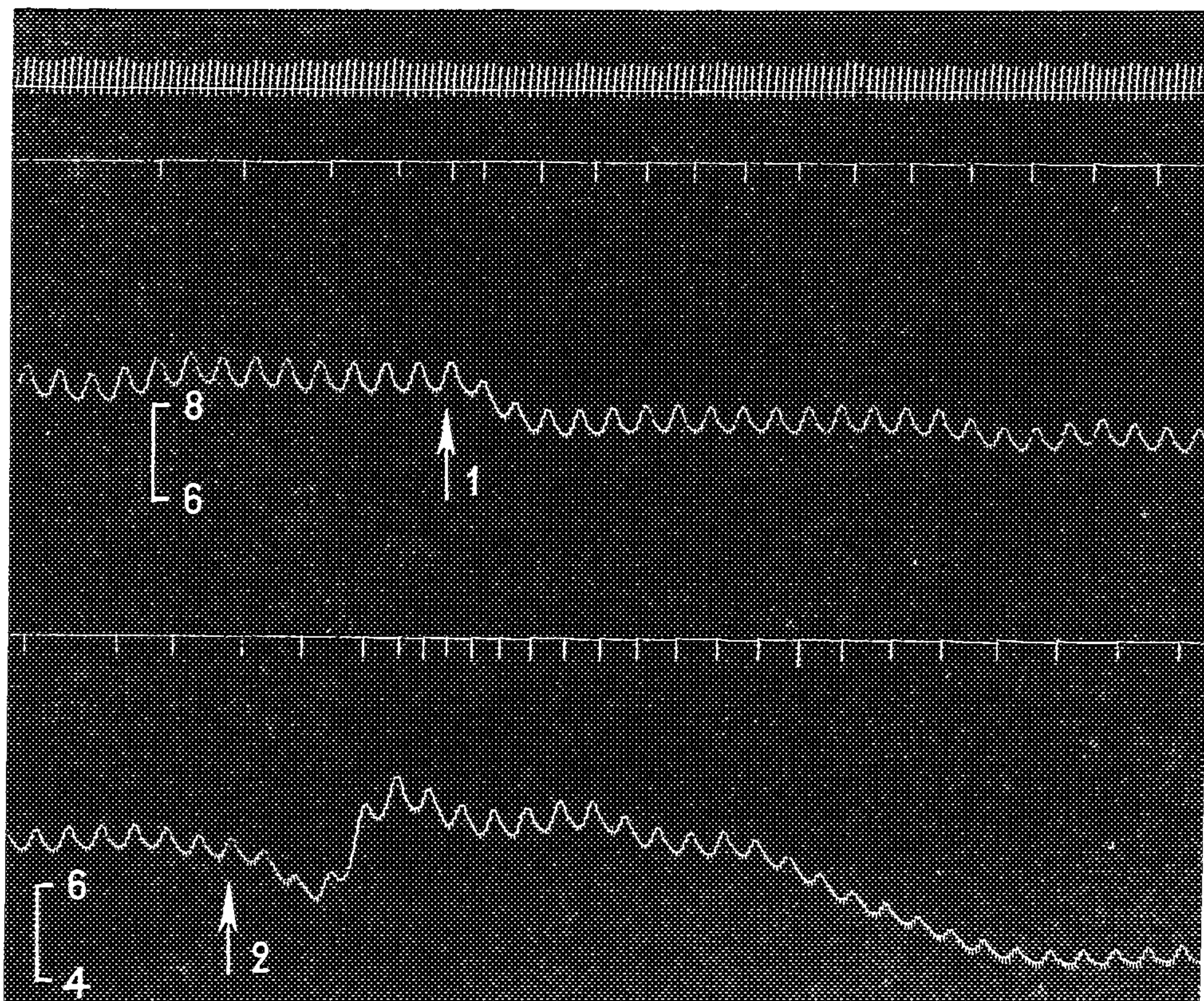


Fig. 2. — Chienne de 18 kg, anesthésiée par la chloralose (12 cg/kg), bivagotomisée au cou, soumise à la respiration artificielle et ayant reçu, pour rendre son sang incoagulable, une injection intraveineuse de 180 mg de Liquoïde Roche. 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : modifications de l'écoulement sanguin de la veine fémorale de la patte postérieure gauche; 3e et 5e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. Aux points marqués par les flèches on a injecté dans une ramification de l'artère fémorale de la patte postérieure gauche : en 1, 2 mg, en 2, 20 mg de chlorhydrate de Py-tétrahydro-quinoline dissous dans 2 ml de soluté physiologique de chlorure de sodium. — Tracés reproduits en grandeur naturelle.

de l'artère fémorale entraîne un accroissement du débit sanguin de la veine fémorale correspondante qui est presque doublé ou un peu plus que doublé. Il convient de noter que, dans un de nos essais (*fig.* 2, 2), l'injection d'une dose forte de Py-tétrahydro-quinoline dans une ramification de l'artère fémorale a été suivie d'une légère augmentation de la pression carotidienne, qu'on peut attribuer à l'action sur l'organisme entier d'une certaine quantité de Py-tétrahydro-quinoline ayant pénétré dans la circulation

générale par un ou plusieurs vaisseaux collatéraux. De toute façon, il est démontré par nos essais que la Py-tétrahydro-quinoline, quoique pourvue d'une action hypertensive indubitable quand elle est injectée à dose

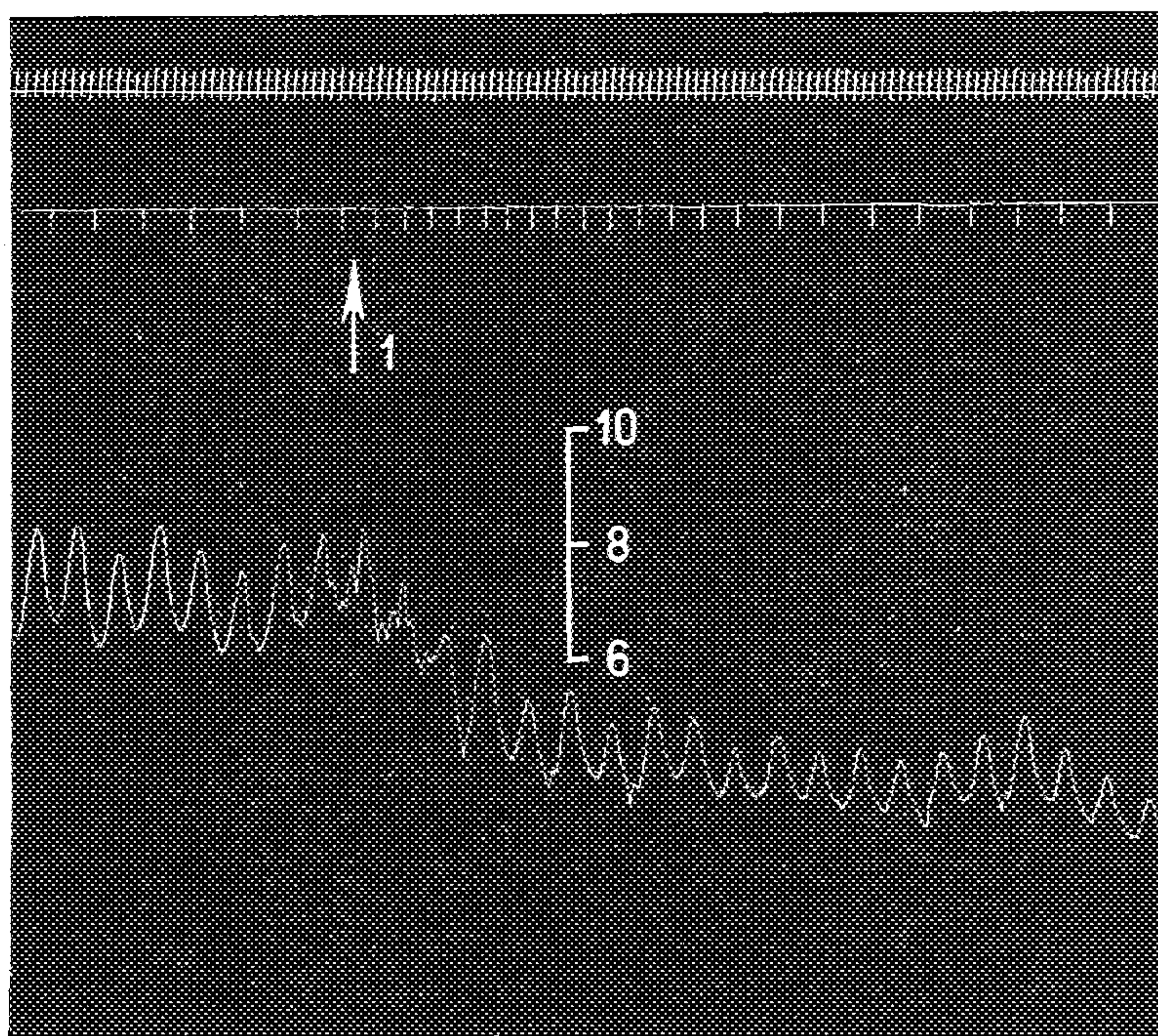


Fig. 3. — Chien de 14 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou, soumis à la respiration artificielle et ayant reçu, pour rendre son sang incoagulable, une injection intraveineuse de 140 mg de Liquoïde Roche. 1re ligne : temps en secondes; 2e ligne : modifications de l'écoulement sanguin de la veine fémorale de la patte postérieure gauche; 3e ligne : variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. Au point marqué par la flèche on a injecté dans une ramification de l'artère fémorale de la patte postérieure gauche 20 mg de chlorhydrate de Py-tétrahydro-quinoline dissous dans 2 ml de soluté physiologique de chlorure de sodium. Tracé reproduit en grandeur naturelle.

appropriée dans la circulation générale, ne montre qu'une action vasodilatatrice quand elle agit directement et exclusivement sur les vaisseaux de la patte.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1069.

(2) SCHILF, *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol.*, 126, 1927, p. 38.

(3) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 880.

SÉROLOGIE. — *Persistance des levanes et variation du taux de complément dans le sang de Lapin après injection intraveineuse de diverses fractions de levane de* Bacillus subtilis. Note de Mlle **Yvonne Joyeux** et M. **Roger Audran**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Les fractions de lévane de poids moléculaire (P. M.) 340 000 et 51 000 persistent plus longtemps dans le sang que la fraction de P. M. : 15 000, qui disparaît très rapidement. Seules les fractions ayant les P. M. les plus élevés : 60.10^6 et 340 000 déterminent un abaissement du taux de complément.

Des fractions de lévane de *Bacillus subtilis* de P. M. élevé, inactivent, *in vitro*, le complément des sérums de Lapin, de Cheval, de Cynocéphale et d'Homme [1].

Dans un précédent travail, nous avons étudié quelques-uns des effets physiologiques de trois fractions de lévane de P. M. moyen : 60 000 environ, sur la Souris, le Rat et le Lapin [2]. Dans la présente expérimentation, les fractions de lévane sont de P. M. très différents :

$$LB_{14} = 60.10^6, \quad G_2 = 340\,000, \quad G_4 = 51\,000, \quad G_6 = 15\,000.$$

1. Méthodes. — 1° *Expérimentation physiologique.* — Chacune des fractions de lévane est injectée à quatre lapins par voie intraveineuse (veine marginale de l'oreille) à la dose de 80 mg/kg (solution à 4 % dans l'eau physiologique).

Une série de quatre lapins témoins reçoit un volume équivalent de sérum physiologique.

Les prélèvements de sang sont faits avant l'injection, puis 4 h, 24 h, 4 jours et 19 jours après.

Une partie du sang est citratée pour le dosage des sucres; une autre partie est recueillie sans anticoagulant pour le dosage du complément.

2° *Dosages.* — *Sucres* : Le sang citraté est déprotéinisé par la méthode de Somogyi au sulfate de zinc et à la baryte [3].

Les sucres réducteurs sont dosés par la méthode colorimétrique de Somogyi-Nelson [4].

Le fructose total est titré par la méthode de Roe, modifiée par Cole et coll. [5].

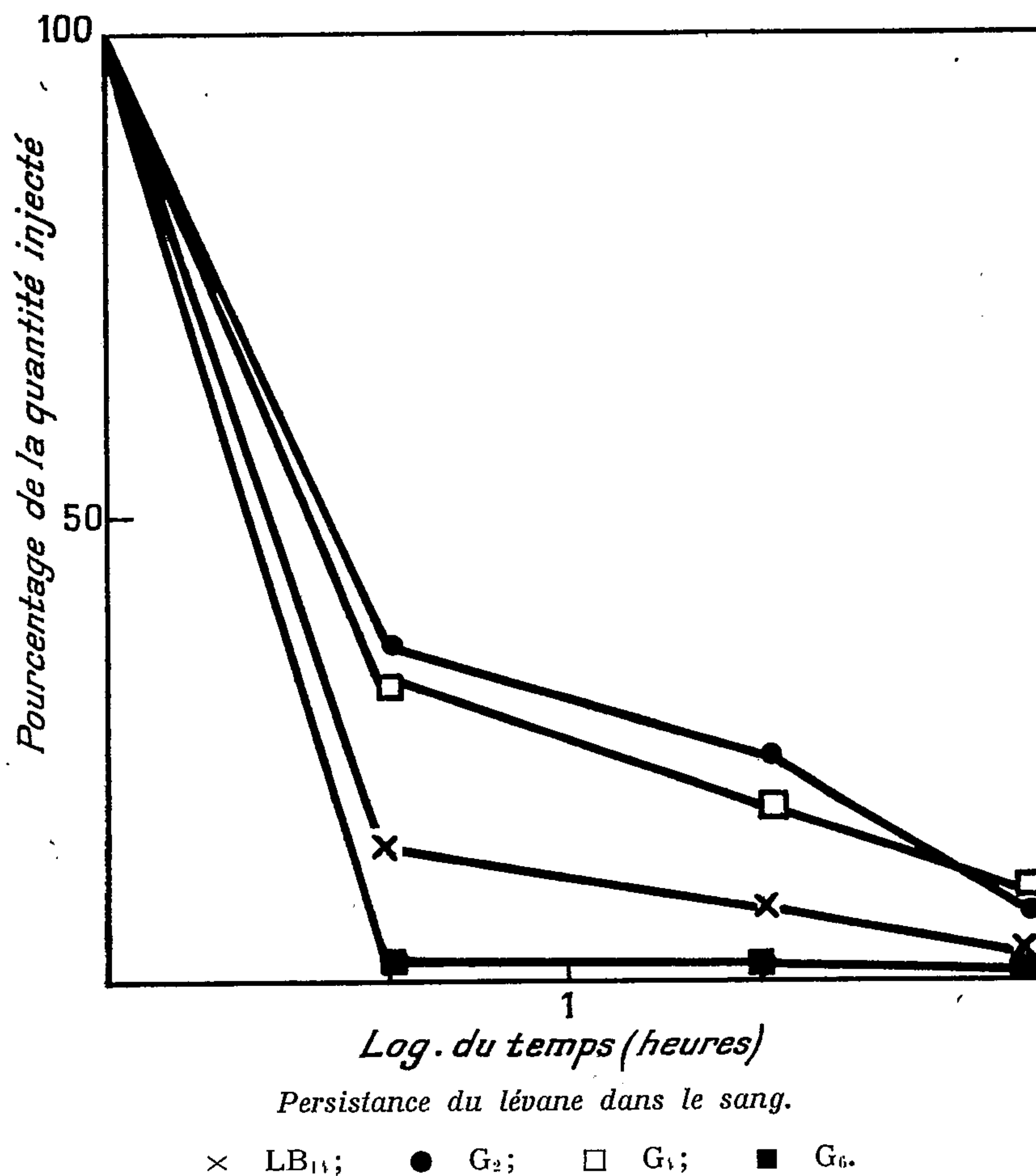
Complément : Il est dosé dans le sérum par la méthode d'hémolyse à 50 % [6].

2. Résultats. — 1° *Persistance des lévanes dans le sang.* — Des variations importantes du taux des sucres réducteurs (glucose) sont observées dans la série des animaux témoins, au cours des prélèvements; les quantités augmentent avec les saignées. On ne peut donc établir un taux moyen de glucose calculé à partir de ce lot témoin.

Chez les lapins ayant reçu du lévane, le taux de sucres réducteurs varie

dans le même sens que celui des lapins témoins; il est du même ordre de grandeur. Le fructose libre, qui est la différence entre le taux de sucres réducteurs et le taux moyen de glucose, ne peut donc être évalué.

Le fructose total dosé représente la somme du fructose libre et du lévane (fructose combiné).



Persistance du lévane dans le sang.

× LB_{14}; ● G_2; □ G_4; ■ G_6.

Nous savons que les quantités de fructose libre sont très faibles, inférieures à 10 % du fructose total ([2]). Les courbes de la figure rendent compte de la persistance du lévane dans le sang pour les quatre fractions : chaque point représente la moyenne obtenue avec les quatre lapins. Les quantités sont exprimées en pourcentage de lévane persistant, 4 h, 24 h et 4 jours après l'injection; le logarithme du temps est utilisé par commodité graphique.

Au 19e jour on trouve encore des traces de lévane pour G_2, G_4 et LB_{14}.

La quantité de LB_{14} persistant 4 h après l'injection est faible; ce résultat ne peut guère s'expliquer par une élimination urinaire rapide de cette fraction, dont le P. M. est élevé et proche de celui du lévane natif.

On peut penser qu'une grande partie de lévane a été retenue par le système réticulo-endothélial ou adsorbée sur les globules rouges.

Nous avons, en effet, constaté au moyen de lévane natif marqué au ^{14}C, que les globules rouges de lapin fixent, *in vitro*, ce haut polymère.

2° *Taux du complément sérique.* — Les quantités de complément, rapportées dans le tableau, représentent la moyenne des résultats obtenus sur les quatre lapins, et sont exprimées en pourcentage du taux moyen de complément existant dans chaque série avant l'injection.

Action des quatre fractions de lévane sur le taux du complément de lapin.

	Pourcentage du complément persistant après l'injection.		
Lévanes.	4 h.	24 h.	4 jours.
LB_{14}	45	77	54
G_2	60	105	68
G_4	87	103	138
G_6	112	122	96
Témoin	90	132	158

L'accroissement du taux du complément à la suite des saignées répétées est connu depuis les travaux de Famulari (⁷). Nous le constatons dans la série des animaux témoins.

Chez les Lapins traités par les lévanes, seules les fractions LB_{14} et G_2, de P. M. élevé, abaissent le taux du complément. Cet abaissement est notable 4 h après l'injection; il est du même ordre de grandeur 4 jours après. Ces valeurs trouvées pour le taux du complément sont probablement majorées en raison des soustractions sanguines répétées.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(¹) R. AUDRAN et Y. JOYEUX, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3909.
(²) Y. JOYEUX, A. EYQUEM et R. DEDONDER, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 168.
(³) M. SOMOGYI, *J. Biol. Chem.*, 160, 1945, p. 69.
(⁴) M. SOMOGYI, *J. Biol. Chem.*, 160, 1945, p. 61.
(⁵) COLE, HANES, JACKSON, LOUGHMAN, *in* D. J. BELL, *Modern methods of Plant Analysis*, 2, 1955, p. 21.
(⁶) R. AUDRAN, *Transfusion*, 2, 1959, p. 1.
(⁷) S. FAMULARI, *Gior. Batt. Imm.*, 7, 1931, p. 699.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *L'amide nicotinique et les substances cancérigènes.* Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

L'amide nicotinique présente pour les substances cancérigènes une affinité qui paraît utilisable pour combattre par compétition la complexion de l'histamine et l'altération de la liaison imidazole-pyrrole par ces substances.

Le rôle du noyau imidazole dans le cancer chimique étant apparu : 1° dans la complexion de l'histamine, substrat neuro-hormonal qui affecte la croissance; 2° dans l'altération de la liaison imidazole-pyrrole, liaison qui retentit sur la synthèse de l'hémoglobine, il peut être utile de rechercher un corps non toxique susceptible d'inhiber par compétition ces deux réactions chimiques. L'amide nicotinique remplirait-il ces conditions ?

1° L'amide complexe les substances cancérigènes en phase aqueuse et la réaction présente les mêmes caractères que celle de l'histamine.

L'étude spectrale est conduite dans le visible en raison de l'absorption très élevée des solutions aqueuses de l'amide dans l'ultraviolet, et l'examen est limité aux quatre azoïques et aux deux polybenzènes suivants visiblement colorés : *p*-aminoazobenzène (*p*-AA, $\pm$); diméthyl-3.2, amino-4-azobenzène (DM-3.2′, A-4-A, ++++) substances hydrosolubles; 3′-méthyl-4-diméthylaminoazobenzène (3′-M-4-DMAA, +++); *p*-diméthylamino-azobenzène (*p*-DMAA, +++); benzopyrène (B, ++++); pérylène (P, —) substances non hydrosolubles. L'étude est précédée par l'examen spectral des substances dans l'éthanol et dans le pyrrole. Titrés à 1 ‰ par pesée, les azoïques présentent, dans la région d'étude, une bande dont la densité maximale est comprise entre 0,8 et 1 sous 0,01 cm d'épaisseur. Les polybenzènes ont de nombreuses bandes, aussi l'examen est-il centré sur deux d'entre elles dont les intensités sont du même ordre. Les densités seront donc comparables et significatives.

L'examen spectral des systèmes eau-amide-substance révèle que toutes les substances actives sont solubilisées dans l'eau indépendamment du pH des solutions. L'étude faite à pH 8 et 6 avec et sans addition de soude donne pour la densité des valeurs équivalentes. Les substances non hydrosolubles et cancérigènes ont un spectre parfaitement résolu; la substance non hydrosoluble et non cancérigène est difficilement décelable. Les substances hydrosolubles étant à la fois inégalement actives et inégalement solubles, il est intéressant d'exprimer leur densité optique en prenant pour unité la densité optique de leur solution aqueuse. La densité relative ainsi calculée s'élève avec la concentration de l'amide et avec l'activité des substances. Il en est de même pour l'effet bathochrome (*fig.* 1, 2 et 3).

2° L'amide solubilise le pyrrole dans l'eau suivant une courbe de démixtion eau-pyrrole déterminée par le taux d'amide; la courbe se compose de deux branches interrompues; la branche de gauche est repro-

duite (fig. 4). Cet aspect de la liaison amide-pyrrole joue vraisemblablement lorsque l'amide intervient comme facteur de l'hème synthétase. Or, les substances étudiées altèrent la courbe de démixtion eau-pyrrole-amide comme elles altèrent la courbe de démixtion eau-pyrrole-imidazole.

MILIEUX	pAA (+–)	DM3-2'A4A (++++)	3'M4DMAA (+++)	pDMAA (+++)	B (++++)	P (–)
ETHANOL	3800 à 3900	3800 à 3900	4100	4100	3850	4360
EAU	3700 à 3800	3660 à 3760	——	——	——	——
AMIDE 25 %	3800 à 3900	3800 à 3900	4500 à 4600	4500 à 4600	3920	——
AMIDE 50 %	3800 à 3900	3800 à 3900	4500 à 4600	4500 à 4600	3920	4400
PYRROLE	3800 à 3900	3800 à 3900	4200 à 4360	4200 à 4360	3920	4400
STH_M	3800 à 3900	2 φ	4400 à 4600	4400 à 4600	3920	4400
STH_N		3800 à 3900				I

Fig. 1. — Courbe de démixtion du système eau-pyrrole. En abscisse : poids de pyrrole dans 100 g de mélange eau-pyrrole; en ordonnée : poids d'amide dans 100 g d'eau; en O : 0 % de pyrrole; $t = 30°$.

MILIEUX	pAA (+–)	DM3-2'A4A (++++)	3'M4DMAA (+++)	pDMAA (+++)	B (++++)	P (–)
EAU	$0{,}20.10^{-2}$	$0{,}026.10^{-2}$	non mesurable	non mesurable	non mesurable	non mesurable
AMIDE 25 %	$10{,}5.10^{-2}$	2.10^{-2}	$0{,}12.10^{-2}$	$0{,}4.10^{-2}$	$0{,}04.10^{-2}$	non mesurable
AMIDE 50 %	30.10^{-2}	9.10^{-2}	$0{,}6.10^{-2}$	$1{,}6.10^{-2}$	$0{,}2.10^{-2}$	$0{,}03.10^{-2}$
PYRROLE	14	14	12,5	7	1,75	0,1
STH_M		2φ	$8{,}4.10^{-2}$	$9{,}8.10^{-2}$	$1{,}25.10^{-2}$	$0{,}22.10^{-2}$
STH_N	30.10^{-2}	30.10^{-2}				II

Fig. 2. — Longueurs d'ondes (Å) des maximums d'absorption. Substances dans les différents milieux.

En effet, prenons le système ternaire homogène eau-amide-pyrrole en M $(STH)_M$ (*fig.* 4). Saturons-le de substance et, la solution une fois filtrée, ajoutons le pyrrole jusqu'à la naissance des deux phases. Le trouble se produit sensiblement au même point pour le témoin, pour P et pour PAA; l'écart suivant est relevé entre le témoin et les autres substances : *p*-DMAA et 3'-M-4-DMAA # 2 %; B # 5,5 %; DM-3.2' A-4-A > 5,9 %. L'écart s'élève donc avec l'activité des substances.

Les substances hydrosolubles ne peuvent être examinées au point

M $(STH)_M$ en raison de la non-miscibilité eau-pyrrole déjà apparue pour l'une d'elles et le point N est trop éloigné de la courbe de démixtion pour qu'une interprétation de la densité soit permise. Le spectre des substances non hydrosolubles lu au point M $(STH)_M$ est éloquent dans le cas du 3'-M-4-DMAA et de *p*-DMAA. On remarque que la densité de ces substances dans le pyrrole est 12,6 pour la première et 7 pour la seconde quand cette densité dans une solution aqueuse d'amide à 50 % est $0,6.10^{-2}$ pour la première et $1,6.10^{-2}$ pour la seconde. Or, la densité des substances dans STH_M est ordonnée par l'amide. L'examen des couleurs n'est pas moins suggestif car ces substances sont différemment colorées dans le pyrrole et dans la solution aqueuse d'amide. Or, on observe que le système eau-amide-substance impose sa couleur au système eau-amide-pyrrole-substance. C'est donc l'amide qui oriente la réaction et l'on rejoint ici encore la réactivité de l'imidazole.

MILIEUX	pAA (+−)	DM3-2'A4A (+++)
EAU	1	1
AMIDE 25%	52	80
AMIDE 50%	150	360 III

Fig. 3.

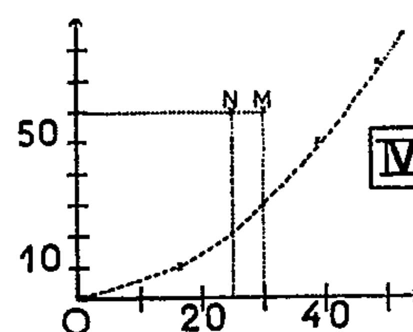


Fig. 4.

Fig. 3. — Valeurs approchées de la densité optique maximale. Substances à saturation dans les différents milieux. Épaisseur traversée : $e = 0,001$ cm; $t \neq 20°$.

Fig. 4. — Valeurs approchées de la densité optique maximale relative. Solutions aqueuses d'amide saturées de substances. Age des mélanges : 8 jours. Épaisseur traversée : $e = 0,001$ cm; une solution d'amide à 1 % comprend 1 g d'amide dans 100 g d'eau. $t \neq 20°$.

Il est certain, cependant, que la carence d'amide n'apparaît pas comme une cause de cancérisation, l'amide n'est autre que l'un des éléments du processus infiniment complexe de l'hème synthétase. On peut considérer, toutefois, que la sensibilité de l'azote pyridinique aux substances cancérigènes oriente une réaction d'un caractère quasi général qui, par l'histamine, atteint un régulateur de croissance, par le reste imidazolique d'histidine, touche la synthèse de l'hémoglobine, synthèse que le blocage de l'amide viendra encore perturber. Cette réaction saisit aussi, sans aucun doute, d'autres matériaux de l'édifice cellulaire qui, sans affecter la croissance ou la respiration, intensifieront le désordre provoqué. Il semble intéressant d'exploiter la réaction avec l'amide. L'étude biologique est en cours.

La séance est levée à 16 h 15 m.

L. B.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 16 mai 1960.)

Note présentée le même jour, de MM. *Gilbert Landaud* et *Claude Mabboux*, Utilisation de la fonction aléatoire $X(t) = \pm 1$ à l'étude des lois de désintégration de radioéléments à filiations :

Page 3312, 3e ligne, *au lieu de* $F(t) = (1/\lambda)\, e^{-h/\lambda}$, *lire* $F(t) = e^{-t/\lambda}$.

» » 5e ligne, *au lieu de* $-\frac{1}{2}\rho_0 \operatorname{Log} C(h)$, *lire* $-\frac{1}{2\rho_0} \operatorname{Log} C(h)$.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1959.

L'Académie des sciences exprime ses remerciements aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre du plus grand nombre des périodiques est :

— pour la France et l'Union Française, celle du *Répertoire de la presse et des publications périodiques françaises*, par H. F. Raux (1), suivie de celle, entre parenthèses, de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (2), qui donne l'indication des bibliothèques où se trouve le périodique;

— pour l'étranger, celle de l'*Inventaire permanent des périodiques étrangers en cours* (*I.P.P.E.C.*) *: Inventaire des périodiques étrangers reçus en France par les Bibliothèques et les Organismes de documentation en* 1957-1958 (3).

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions Internationales.

— Agence internationale de l'énergie atomique (Wien) : *Atomic energy;* **Bulletin : Research Information organization in atomic energy.**

— Assemblée parlementaire européenne : *Bibliographie méthodique trimestrielle*, V 311.

— Bureau international de l'heure : *Bulletin horaire* (Paris), 14 130, (U 26).

— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris), 11 807.

— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris), 47 040.

— Collège international pour l'étude scientifique des techniques de production mécanique : *Annales* (Paris).

— Commission internationale de l'Enseignement mathématique : *L'enseignement mathématique* (Genève), E 526.

— Commission internationale de lutte biologique contre les ennemis des cultures (C. I. L. B.) : *Entomophaga* (Paris).

— Commission séricicole internationale : *Revue du ver à soie* (Alès), 19 895.

---

(1) Paris. Édition de la documentation française, 1958.

(2) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939).

(3) Direction des Bibliothèques de France, Paris, Bibliothèque Nationale, 1959.

— Communauté européenne du charbon et de l'acier (Luxembourg) : *Bulletin statistique; Informations statistiques; Journal officiel*, J 912; *Rapport général sur l'activité; [Publications]*.
— Congrès Géologique International. Commission de Stratigraphie : *Lexique stratigraphique international.*
— Congrès international de Botanique (Montréal) : *Circulaires.*
— Conseil international des Unions scientifiques : *Financial statement;* **ICSU Review**; *The year book* (*La Haye*), Y 73.
— Id. Committee on Space Research (COSPAR) : *Report of second meeting* (The Hague).
— Id. Special Committee on Antarctic Research (SCAR) : *Bulletin.*
— Mond Nickel Company (Londres) : *The Nickel Bulletin*, N 587; *Revue Inco-Mond.*
— Organisation européenne pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) : *Annexe; Courrier; Rapport annuel* (Genève), O 296.
— Orientation à la fonction internationale (Paris) : *Orientations internationales*, 36 365.
— Union astronomique internationale : *Information bulletin* (Greenwich); *Quarterly Bulletin on Solar activity* (Zurich), Q 40.
— Union géodésique et géophysique internationale : *Chronique de l'U. G. G. I.*, U 121.
— Id. Association de volcanologie : *Bulletin volcanologique* (Napoli), B 2 502.
— Union internationale de chimie pure et appliquée : *Tables de constantes et données numériques* (Paris).
— Union internationale de physique pure et appliquée : *Circulaire d'information* (Paris).
— Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences. Division d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris), 46 805.
— Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources : *Bulletin* (Bruxelles), U 125.
— Universités néerlandaises pour la coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas.*
— *Acier-Stahl-Steel, revue internationale des applications de l'acier* (Paris), A 201.
— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie;* Voir Gand.
— **Tetrahedron Letters. The international organ for the rapid publication of preliminary communications in organic chemistry** (London).

France.

Angers. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Revue*, 13 255.
Autun. — Société d'histoire naturelle : *l'Eduen*, 14 485.
Auxerre. — Société des sciences historiques et naturelles de l'Yonne : *Bulletin.*
Banyuls-sur-Mer. — Université de Paris. Laboratoire Arago : *Bulletin* (*Vie et Milieu*); [*Publications*].
Besançon. — Observatoire : *Annales.*

— Université : *Annales scientifiques (Botanique, Chimie, Géologie, Mathématiques, Mécanique et physique théorique, Médecine, Physique, Zoologie et physiologie)*, 13 945.

— *Annales françaises de chronométrie*, 14 090, (A 1096[A]).

Biarritz. — Centre d'études et de recherches scientifiques : *Bulletin*, 13 967.

Bordeaux. — Société linnéenne : *Actes*, (B 881); *Procès verbaux*, (P 631[A]).

— Union des Ingénieurs de France. Groupe régional de Bordeaux et du Sud-Ouest : *Bulletin d'information spécial (Développement industriel du Sud-Ouest; Progrès industriels du Sud-Ouest)*; *Revue mensuelle*.

— *Le Botaniste*, 14 705, (B 703).

Clermont-Ferrand. — Université. Observatoire du Puy-de-Dôme : *Bulletin*, (O 94).

Grenoble. — Société scientifique du Dauphiné : [*Comptes rendus des séances*].

— Université : *Annales de l'Institut Fourier*.

— Id. Faculté des sciences : *Travaux du Laboratoire de Géologie*, 14 615.

Le Houga. — Observatoire : *Annales*.

Le Mans. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Mémoires*.

Lyon. — Museum d'histoire naturelle : *Nouvelles archives*.

Marseille. — Faculté des sciences : *Annales*, 13 935, (A 310).

Montpellier. — *Annales du laboratoire de cardiologie et de la clinique médicale*.

Mulhouse. — Société industrielle : *Bulletin*, 20 930, (B 1634).

Nancy. — Association française pour l'étude des eaux. — Voir Paris.

— Université. École nationale supérieure de géologie appliquée et de prospection minière : *Annales : Sciences de la terre*.

Paris. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 19 050, (B 1861).

— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises*, 16 365.

— Académie des sciences : *Annuaire*, (I 235); *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 13 980, (C 758).

— Académie nationale de médecine : *Bulletin*, 15 050, (B 894); *Règlement et personnel*, (R 305).

— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, (A 1280).

— Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*], (A 2 386).

— Association amicale des élèves de l'École nationale supérieure des Mines : *Annuaire*.

— Association des Amis des Musées de la Marine : *Neptunia*, 47 195; *Triton*, 47 130.

— Association des anciens élèves de l'École nationale supérieure de chimie de Paris : *Annuaire*.

— Association des ingénieurs en anti-corrosion de France et de l'Union Française : *Annuaire; Bulletin d'Informations; Corrosion et anticorrosion*, 22 330.

— Association française des Éclairagistes : *Annuaire*.

— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées*.

— Association française pour l'étude des eaux. Institut de recherches hydrologiques [Nancy] : *Bulletin mensuel d'information; Eaux et industries*.

— Association nationale des Polios de France : *Polio-France*.

— Bureau de recherches géologiques, géophysiques et minières : *Publication*, (*Rapport annuel*).
— Bureau des Longitudes : *Annuaire*, (A 1370); *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, (C 921); *Éphémérides nautiques ou extraits de la Connaissance des temps*, (C 921).
— Bureau d'études géologiques et minières : *La chronique des mines d'Outre-Mer et de la recherche minière*, 14 600, (C 378[A]).
— Bureau universitaire de statistique et de documentation scolaires et professionnelles : *Annexe statistique au feuillet documentaire*.
— Centre d'Études et Recherches psychotechniques : *Bulletin*.
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages*, 22 340.
— Centre d'information du nickel : *Revue du Nickel*, 22 420.
— Centre National de la Recherche Scientifique. Centre de documentation : *Bulletin signalétique*, 13 970-71.
— Id. Service de la carte phytogéographique : *Bulletin*. (*Série* B : *Carte des groupements végétaux*).
— Collège de France : *Annuaire*, (A 1499).
— Comité central d'océanographie et d'études des côtes : Voir Service hydrographique de la Marine.
— Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité : *Revue générale de l'Électricité*, 22 245, (L 183).
— Comité national français de Géodésie et Géophysique : *Comptes rendus*.
— Commissariat à l'énergie atomique : *Rapport C. E. A.*
— Compagnie des lampes : *Mazda contact*, 27 375.
— École normale supérieure : *Annales scientifiques*, 13 940, (A 1120); [*Annuaire*].
— École polytechnique : *Annuaire des anciens élèves*.
— Écoles nationales d'arts et métiers : Voir Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers.
— Expéditions polaires françaises : *Bulletin d'information*; *Catalogue général*; *Terre Adélie-Groenland* 1947-1955 : *Bibliographie*; [*Publications*].
— Inspection générale des mines et de la géologie : [*Publications*] (*Polynésie française*).
— Institut d'astrophysique : *Contributions*.
— Institut de Recherches du coton et des textiles exotiques : *Coton et fibres tropicales*, 23 495.
— Institut Henri Poincaré : *Annales*, (A 870[A]).
— Institut national de la Recherche agronomique : *Annales* [Série A : *Annales agronomiques*, 14 690, (A 809); Série A *bis* : **Annales de physiologie végétale;** Série B : *Annales de l'amélioration des plantes*, 14 692; Série C : *Annales des épiphyties*, 18 950, (A 1090); Série D : *Annales de zootechnie*, 14 785; Série E : *Annales de technologie agricole*].
— Institut national de la statistique et des études économiques. *Annuaire statistique de la France*; *Étude théorique*; *Statistique des causes de décès*.
— Institut océanographique : *Annales*, (A 873).
— Institut Pasteur : *Annales*, 15 470, (A 874).
— Institut pédagogique national : *Documents pour la classe*.
— Institut scientifique et technique des pêches maritimes : *Revue des travaux*, 14 903.

— Ligue nationale française contre le cancer : *La lutte contre le cancer*, 16 755.

— Marine nationale; *Annuaire de la Marine*, (A 1355).

— Météorologie nationale : *Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord; Mémorial de la Météorologie nationale.*

— Ministère de la Défense nationale : *Mémorial de l'Artillerie française*, 29 915, (M 677 *bis*).

— Id. Service de Santé militaire : *Revue du Corps de Santé militaire*, 15 335.

— Ministère de la France d'Outre-Mer : *Terres australes et antarctiques françaises* (*T. A. A. F.*).

— Ministère de l'Air : *Publications scientifiques et techniques* (*Notes techniques*) (P 879^{A}).

— Ministère de l'Éducation nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale*, 11750, 11962; *L'Éducation nationale*, 11890; *Informations statistiques.*

— Id. Bureau universitaire de statistique et de documentation scolaires et professionnelles : *Annexe statistique au feuillet documentaire.*

— Ministère des Affaires Étrangères. Direction des Affaires culturelles et techniques : *Calendrier des réunions et congrès internationaux prévus; Informations scientifiques françaises.*

— Ministère du Travail et de la Sécurité sociale. Direction des services de sélection : *Bulletin du Centre d'études et recherches psychotechniques*, 13 400.

— Muséum national d'histoire naturelle : *Mémoires*, (M 576^{A}).

— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, 14 105, (B 854).

— Id. Bureau international de l'heure : Voir **Publications des Institutions Internationales.**

— Office de la Recherche scientifique Outre-Mer : *L'Agronomie tropicale*, 18 935; *Café, cacao, thé*, 19 028; *Riz et riziculture et cultures vivrières tropicales*, 19160.

— Office national d'études et de recherches aéronautiques : *La Recherche aéronautique*, 29 505.

— Palais de la Découverte : *Conférences.*

— Préfecture de la Seine : *Bulletin bibliographique mensuel.*

— Presses universitaires de France : *Bulletin trimestriel : Moisson de l'esprit*, 27 425.

— Secrétariat d'État à la Marine : Voir Marine nationale.

— Service historique de la Marine : *La revue maritime*, 29 400, (R 1025).

— Service hydrographique de la Marine : *Avis aux navigateurs*, (A 2 647); *Feux et signaux de brume; Instructions nautiques.*

— Id. Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Cahiers océanographiques* (*Bulletin d'information*), 48 250.

— Société astronomique de France : *L'Astronomie*, 14100, (A 247).

— Société chimique de France : *Bulletin*, 14 275, (S 413).

— Société de biologie et de ses filiales : *Comptes rendus des séances*, 14 665, (C 675).

— Société de chimie industrielle : *Chimie et Industrie*, 14 300, (C 342); *Génie chimique*, 22 805.

— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, 14 345, (I 368).

— Société de géographie : *Annales de géographie*, 48 170, (A 837).

— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *L'Industrie nationale* (*Comptes rendus et conférences*), 20 680.

— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, 15 680, (B 1488).
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers* 20 000, (A 1400 et B 2 506).
— Société des explorateurs et des voyageurs français : *Cahiers des explorateurs.*
— Société des ingénieurs civils de France : *Bulletin*, 20 292, (B 1537); *Mémoires*, 20 293, (M 583).
— Société française de métallurgie : *Journées d'automne.*
— Société française de physiologie végétale : *Bulletin*, 14 720.
— Société française des constructions Babcock et Vilcox : *Bulletin technique.*
— Société française des électriciens : *Bulletin*, 22 098, (B 1644).
— Société géologique de France : *Bulletin*, 14 570, (B 1619); *Compte rendu sommaire des séances*, 14 610, (C 767); *Mémoires*, (M 535).
— Société mathématique de France : *Bulletin*, 14120, (B 1658).
— Société nationale d'horticulture de France : *Annales.*
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Écho* (*Responsables*), 9 355, (E 18).
— Union technique de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité.
— Université : *Livret de l'étudiant*, (A 92).
— *Age nucléaire* (*L'*) (*Revue de l'énergie atomique et des techniques nouvelles*), 14 220.
— *Agriculture pratique* (*L'*), 17 940, (A 299).
— **Alexanor. Revue des Lépidoptéristes français.**
— *Annales de chimie*, 14 230, (A 832).
— *Annales de physique*, 14 240, (A 832).
— *Annales des ponts et chaussées*, 28 205, (A 1473).
— *Anthropologie* (*L'*), 14 630, (M 129).
— *Arts et Métiers.* — Voir Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers.
— *Bulletin des sciences mathématiques*, 14125, (B 1843).
— *Corrosion et anti-corrosion.* — Voir Association des ingénieurs en anti-corrosion.
— *La Forêt privée.*
— *Ingénieurs et techniciens* (*Revue mensuelle des progrès techniques dans l'industrie*), 20 205.
— *Journal de mathématiques pures et appliquées*, 14 170, (J 467).
— *Mémorial des sciences mathématiques*, (M 683¹).
— *Mémorial des sciences physiques*, (M 683²).
— *Nature* (*La*), 14 020, (N 52).
— *Progrès médical* (*Le*), 15 285, (P 684).
— *La propriété industrielle nucléaire.*
— *Revue de l'Enseignement supérieur*, 13 250.
— *Revue de pathologie générale et de physiologie clinique.*
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences*, 14 040, (R 1362).
— **Sciences. Revue française des sciences et des techniques.**
— *Technique appliquée.*
— *Technique moderne* (*La*), 20 310, (T 50).
— *Terres australes et antarctiques françaises* (*T. A. A. F.*). — Voir Ministère de la France d'outre-mer.

ROUEN. — *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie*, 47 955.

STRASBOURG. — Université. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin*, 14 585, (A 63); *Mémoires*.

TOULON. — Académie du Var : *Bulletin*.

TOULOUSE. — Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres : *Mémoires*.

— Université. Observatoire astronomique et météorologique : *Annales*, 14 080, (A 891); *Rapport annuel*.

Albanie.

TIRANA. — Universiteti Shtetëror i Tiranës : *Buletin i Universitetit Shtetëror të Tiranës (Seria shkencat natyrore)*.

Allemagne.

BAD-KISSINGEN. — Deutsche Wetterdienst : *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas*, G 574.

BERLIN. — Deutsche Akademie der Wissenschaften : **Monatsberichte.**

— Id. Forschungs-Institut für Mathematik : *Mathematische Nachrichten*, M 339; *Zentralblatt für Mathematik und ihre Grenzgebiete*, Z 276.

— Id. Klasse für Bergbau, Hüttenwesen und Montangeologie : *Abhandlungen*.

— Id. Klasse für Chemie, Geologie und Biologie : *Abhandlungen*, A 83.

— Id. Klasse für Mathematik, Physik und Technik : *Abhandlungen*, A 83; *Sitzungsberichte*, S 778.

— Humboldt-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Mathematisch-naturwissenschaftliche Reihe)*, W 340.

— *Zeitschrift für den Erdkundeunterricht*, Z 119.

BERLIN-DAHLEM. — Botanische Garten und Museum : *Willdenowia (Mitteilungen)*, W 272.

BONN. — Naturhistoriche Verein der Rheinlande und Westfalen : *Decheniana*, D 113.

BRAUNSCHWEIG. — Verband deutscher physikalischer Gesellschaften : *Physikertag*.

FRANKFÜRT A/MAIN. — Institut für angewandte Geodäsie : *Mitteilungen*, M 1205; *Nachrichten aus dem Karten- und Vermessungswesen* (Reihe I : *Deutsche Beiträge and Information*), N 25.

— Id. Deutsche geodätische Kommission. — Voir MUNCHEN.

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-physikalische Klasse : *Göttingische gelehrte Anzeigen*, G 404; *Nachrichten* (II : *Mathematisch-physikalische Klasse*), N 28.

HALLE/SAALE. — Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina : *Leopoldina*, L 181; *Struktur und Mitgliederbestand*.

— Martin Luther Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Math.-natürwissenschaftliche Reihe)*, W 342.

HANNOVER. — Geologische Landesanstalt der Bundesrepublik Deutschland. Amt für Bodenforschung : *Beihefte zum geologischen Jahrbuch*, B 255; *Geologisches Jahrbuch*, G 238.

HEIDELBERG. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht*, A 2683.

IENA. — Friedrich-Schiller-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Mathematisch-naturwissenschaftliche Reihe*), W 337.

KÖLN. — Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen : *Sitzung; Wissenschaftliche Abhandlungen* (*Naturwissenschaften*), A 2037.

LEIPZIG. — Karl-Marx-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift*, W 341.

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse*, A 91.

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Festrede; Jahrbuch*, B 211.

— Id. Deutsche Geodätische Komission : [*Veröffentlichung*]. *Reihe A : Höhere Geodäsie; Reihe B : Angewandte Geodäsie*, D 246.

— Id. Math.-naturwissenschaftliche Klasse : *Abhandlungen*, B 210; *Sitzungsberichte*, B 212.

— Institute for the study of the history and culture of the U. S. S. R. : *Bulletin*, I 630.

NEUSTADT (Schwarzwald). — Institut für Hirnforschung und allgemeine Biologie : *Journal für Hirnforschung*, J 328.

OFFENBACH A/MAIN. — Deutsche Wetterdienst : *Monatlicher Witterungsbericht*, M 1313; *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas*, G 574.

POTSDAM. — Astrophysikalische Observatorium : *Mitteilungen*, M 1194; *Publikationen*, P 1462.

— Deutsche Akademie der Wissenschaften. Geomagnetisches Institut Potsdam : *Jahrbuch*.

Autriche.

REUTTE/TIROL. — *Planseeberichte für Pulvermetallurgie vereinigt mit Powder Metallurgy Bulletin*, P 539.

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, O 399.

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, O 400; *Denkschriften*, O 401; *Monatshefte für Chemie*, M 1321; *Sitzungsberichte* (I : *Biologie, Mineralogie, Erdkunde und verwandte Wissenschaften*), (II : *Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Technik*), O 402.

— *Neue Physik* (*Zeitschrift für die Gebiete der Atom-und Strahlungsphysik*).

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin*, A 143; *Mémoires*, A 150 et 151.

— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 1859; *Mémoires*, M 569.

— Académie royale des sciences coloniales. Classe des sciences naturelles et médicales : *Mémoires in-8°*, A 157.

— Id. Classe des sciences techniques : *Mémoires in-8°*, A 158.

— Institut des Parcs nationaux du Congo belge : *Exploration des Parcs nationaux du Congo belge; du Parc national Albert; du Parc national de la Garamba; de l'Upemba.*

— Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Rapport annuel*, I 612.

— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, B 1906; *Mémoires*, M 574.

— Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 2099; *Flore générale de Belgique.*

— Ministère des Colonies. Commission de Géologie : *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi.*

— Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie : *Bulletin*, B 1988; *Compte rendu.*

— Société royale zoologique de Belgique : *Annales*, A 1418.

GAND. — Université. Rijksuniversiteit te Gent : *Algemeen Programma der leergangen*, R 1512; *Plechtige opening der leergangen*, E 307.

— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 2221.

LIÈGE. — Association des amis de l'Université : *Bulletin trimestriel*, A 2629.

— Société géologique de Belgique : *Annales* (*Bulletin* et *Mémoires*), A 1412 et 1413.

— Société royale des sciences : *Bulletin*, B 2030; *Mémoires*, M 589.

— *Archives de biologie.*

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1419; *Revue des questions scientifiques*, R 1335.

MONS. — *Mathesis*, M 342.

TERVUREN. — Musée royal du Congo belge : *Rapports annuels.*

UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions*, I 615; *Observations ionosphériques* (*Station de Dourbes*); *Publications* (Séries A, B), I 619.

— Observatoire royal de Belgique : *Annales*, A 1395; *Annuaire*, A 1581; *Communications*, C 1257; *Communications : série géographique*, C 1258.

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Doklady* (*Comptes rendus*), C 1306.

— Id. Otdelenie za fizikomatematitcheski i tekhnitcheski nauki : *Izvestija na fizitcheskija Institut ANEB* (*Bulletin de l'Institut de Physique A. CA*).

Citta' del Vaticano.

CASTEL GANDOLFO. — Specola astronomica Vaticana : *Catalogo astrografico* (Sezione Vaticana); *Comunicazione*, S 1200; *Miscellanea astronomica*, M 1069; *Ricerche astronomiche*, R 1481.

— Id. Laboratorio astrofisico : *Ricerche spettroscopiche*, R 1489.

Danemark.

AARHUS. — Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvegiæ, svegiæ : *Mathematica Scandinavica*, M 320.

— Université : *Aarsberetning; Acta Jutlandica* (*Aarsskrift for Aarhus Universitet : medicinsk serie*), A 298.

COPENHAGUE. — Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station*, B 2420; *Meddelelse*, G 145.

— Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser i Grønland : *Meddelelser om Grønland*, M 416.

— Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske Meddelelser*, B 728; *Biologiske Skrifter*, B 729; *Matematisk-fysiske Meddelelser*, M 294; *Matematisk-fysiske Skrifter*, M 295; *Oversigt over Selskabets virksomhed*, K 258.

— Rigsbibliotekarembedet (Bureau central de la Bibliothèque royale, de la Bibliothèque de l'Université de Copenhague et Institut danois des échanges internationaux de publications scientifiques et littéraires) : *Bibliografisk fortegnelse over statens Tryksager; Dania polyglotta*, D 52.

Espagne.

Barcelona. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico de Barcelona : *Collectanea botanica a Barcinonensi botanico Instituto edita*, C 996.

— Institut d'Estudis catalans : *Arxius de la seccio de ciencies*, A 2584; *Cartell de premis*.

— Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 677; *Nomina del personal academico y anuario de la corporacion*, R 220.

Granada. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Universidad. Instituto « Lopez-Neyrá » de Parasitologia : *Revista iberica de parasitologia*, R 1110.

Madrid. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos*, E 729.

— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematicas y Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica*, G 7; *Revista matematica hispano-americana*, R 1135.

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica*, R 836.

— Voir Real Sociedad española de fisica y quimica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales* (*Anales del Jardin botanico de Madrid*), A 1267.

— Id. Instituto de edafologia y fisiologia vegetal : *Anales de edafologia y fisiologia vegetal*, A 1211.

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española*, M 886.

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » de Farmacognosia : *Farmacognosia*, F 111.

— Id. Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica*, G 130.

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos*, A 2340.

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos*, E 728.

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » de bibliografia : *Bibliotheca hispana*, B 618.

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencia aplicada*, R 776.

— Id. *Instituto del hierro y del acero* : [*Publication*], I 679.

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista*, R 1029.

— Id. Instituto tecnico de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion*, I 532.

— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto Cajal de investigaciones biologicas : *Trabajos*, T 593.

— Id. Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta » : *Boletin de la Real Sociedad española de historia natural*, B 1061.

— Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental*, A 2326.

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia*, E 554; *Graellsia, revista de entomologos españoles*, G 521.

— Observatorio astronomico : *Anuario*, A 1939; *Boletin astronomico*, B 967.

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista*, R 907.

— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (A : *Fisica*; B : *Quimica*), A 1243.

— Real Sociedad española de historia natural : Voir Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta ».

— Universidad : *Revista*, R 930.

San Fernando (Cadiz). — Instituto y Observatorio de marina : *Almanaque nautico*, A 842.

Valencia. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivo español de morfologia*, A 2301.

Zaragoza. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica. Instituto del combustible : *Combustibles*, C 1069.

Finlande.

Helsinki. — Astronomical Observatory : *Publications*.

— Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande*, B 1965; *Suomen geologinen Kartta; Suomen geologinen Yleiskartta*.

— Societas geographica fenniæ : *Acta geographica*, A 279; *Fennia*, F 189.

— Societas scientiarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten. Suomen Tiedeseura) : *Årsbok-Vuosikirja*, S 965; *Bidrag till Kännedom af Finlands natur och Folk*, B 649; *Commentationes biologicæ*, C 1124; *Commentationes physicomathematicæ*, C 1126.

— Suomalainen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *Annales* (*Toimituksia*) (Series A, B), A 1370; *F*(*olklore*) *F*(*ellows*) *Communications*, F 24; *Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften* (*Proceedings*), S 779.

— Id. Geophysikalische Observatorium : *Veröffentlichungen*, V 162.

— University. Institute of meteorology : *Papers* (*Mitteilungen*), H 192.

Gibraltar.

Voir London. — Meteorological Office.

Grande-Bretagne.

CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions*, C 1479; *Reprints*, C 153.
— Philosophical Society : *Biological Reviews*, B 721 ; *Proceedings* (*Mathematical and physical sciences*), P 993.
EDINBURGH. — Royal physical Society : *Proceedings*, R 1786.
— Royal Society : *Proceedings*, P 1073; *Transactions*, T 731.
GLASGOW. — University : *Calendar*, G 398.
HAILSHAM. — Royal Greenwich Observatory : *Annals of the Cape Observatory*, A 1542; *Bulletins; Greenwich observations in astronomy, magnetism and meteorology*; *Observations made at the Royal Observatory, Greenwich in the year in astronomy, magnetism and meteorology*, O 36.
— Voir CAPE OF GOOD HOPE.
HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, R 1760; *Rothamsted Memoirs*, R 1762.
HARWELL. — United Kingdom Atomic Energy Authory. Research group : *Publications* (*Unclassified*).
LONDON. — U. K. Atomic Energy Authority : *Annual Report*, A 1777.
— British aluminium Company : *Light metals Bulletin*, L 320.
— Chemical Society : *Journal*, J 646; *Proceedings*, P 996.
— Ciba Foundation : *Colloquia on Ageing;* **Study group**; *Symposium; Ten year Report; Report.*
— Geological Society : *Proceedings*, P 1008; *Quarterly Journal*, Q 72.
— Institution of electrical Engineers : *Science abstracts* (A : *Physics abstracts*, P 482; B : *Electrical Engineering abstracts*, E 342).
— Institution of mechanical Engineers : *The Chartered mechanical Engineer*, C 636; *Proceedings*, P 1024.
— Id. Automobile division : *Proceedings*, P 1024.
— Linnean Society : *Journal* (*Botany*, *Zoology*), J 759; *Proceedings*, P 1033.
— Meteorological Office : *Geophysical Memoirs*, G 256; [*Meteorological extracts from the annual reports of Bechuanaland, Ceylon, Gibraltar, Malta. Mauritius, Amman, Ascension Island and St-Helena*]; *Monthly Weather Report*, M 1493; *The Observatorie's Yearbook*, O 46; *Professional Notes*, M 831; *Report for the year.*
— Nautical Almanac Office : *The astronomical ephemeris*, N 292.
— Royal astronomical Society : *Monthly Notices*, M 1440.
— Royal geographical Society : *Geographical Journal*, G 167.
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, P 1066; *Record*, R 244.
— Royal Society : *Biographical Memoirs of fellows; Notes and Records; Philosophical Transactions*, P 440; *Proceedings* (Séries A et B), P 1074; *Year Book*, Y 75
— Royal Society of Medicine : *Proceedings*, P 1075.
— Science Museum Library : *List of accessions to the Library*, S 380.
— **Contemporary physics.**
— *Electrical Review*, E 349.
— *Endeavour*, E 465.
— *Nature*, N 257.

— **Perspective; Quarterly Review of Progress in Photography, Cinematography, sound and image recording.**
— *Platinum metals Review*, P 566.
— *Progress*, P 1138.
Long Ashton. — University of Bristol. Agricultural and horticultural Research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual Report*, A 1672.
Manchester. — Literary and philosophical Society : *Memoirs and Proceedings*, M 601.
— *Metallurgia*, M 800.
Oxford. — *Oxford economic papers*, O 509.
Rainham. — *Murex Review*, M 1625.
Sandwich. — *Petbow Magazine*.
Teddington. — National physical Laboratory : *Quarterly list of papers published*.
Wormley. — National Institute of Oceanography : *Discovery Reports*, D 431.
— National oceanographic Council : *Annual Report*, A 1748.

Grèce.

Athènes. — Académie d'Athènes : *Praktika*, P 821.

Hongrie.

Budapest. — Institut de recherches de ressources hydrauliques : *Vizügyi közlemények* (*Revue d'hydraulique*), V 384.
— Magyar Tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica*, A 214; *Acta biologica*, A 237; *Acta botanica*, A 242; *Acta chimica*, A 249; *Acta geologica*, A 281; *Acta mathematica*, A 306; *Acta medica*, A 307; *Acta microbiologica*, A 327; *Acta morphologica*, A 330; *Acta physica*, A 381; *Acta physiologica*, A 385; *Acta technica*, A 420; *Acta veterinaria*, A 436; *Acta zoologica*, A 441; *Magyar Tudomany*, M 104.
Szeged. — Université. Institut Bolyai : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 433.

Irlande.

Dublin. — Dunsink Observatory : [*Annual report*]; *Miscellaneous reprints*, D 597.
— Royal Dublin Society : *Economic Proceedings*, E 129; *The scientific Proceedings*, S 417.
— Royal Irish Academy : *Proceedings*, P 1067.

Italie.

Catania. — Accademia gioenia di scienze naturali : *Bollettino delle sedute*, B 1358.
Firenze. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini*, B 1361; *L'Universo*, U 555.

MESSINA. — Societa Peloritana di scienze fisiche, matematiche e naturali : *Atti*, A 2 767.

MILANO. — Associazione italiana della stampa tecnica, scientifica e periodica : *Bibliografica farmaceutica. Signalazioni bibliografiche mensili*, A 2 651.

— Istituto lombardo di scienze e lettere : *Rendiconti* (*Scienze biologiche e mediche; Scienze matematiche, fisiche, chimiche e geologiche*), I 1048.

— Società italiana di chemioterapia. *Giornale di Chemioterapia*, T 258.

— Società lombarda di scienze medico-biologiche : *Atti*, A 2 763.

MODENA. — Accademia di scienze, lettere ed arti : *Atti e memori*, A 167.

— Università. Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni*, P 1298.

NAPOLI. — Istituto sieroterapico italiano : *Rivista*, R 1567.

— Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*, B 1339.

— Società nazionale di scienze, lettere ed arti : *Rendiconti dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche*, R 380.

— Università. Facolta di medicina veterinaria : *Acta medica veterinaria*, A 322.

PADOVA. — Università : *Rendiconti del Seminario matematico*, R 375.

PALERMO. — Circolo matematico : *Rendiconti*, R 372.

PARMA. — *Pioppicoltura ed altre coltivazioni arboree da legno.*

PISA. — Università. Facolta d'Ingegneria : *Pubblicazioni*, P 1302.

ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario*, A 1834; *Atti* (*Memorie, Rendiconti*) (*Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*), A 2 750.

— Accademia nazionale dei XL : *Rendiconti*, A 169.

— Consiglio nazionale delle ricerche : *La Ricerca scientifica*, R 1480.

— Istituto superiore di Sanità : *Rendiconti*, I 1056.

— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola : *Annali della sperimentazione agraria*, A 1494.

ROVIGNO D'ISTRIA. — Istituto italo-germanico di biologia marina : *Thalassia*, T 339.

TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti*, A 2 745; *Memorie*, M 699.

TRIESTE. — Istituto sperimentale talassografico : *Pubblicazioni*, I 1057.

— Osservatorio geofisico sperimentale : **Bollettino di geofisica teorica ed applicata**; *Pubblicazioni*, T 390.

VENEZIA. — Centro di studi talassografici del Consiglio nazional delle ricerche : *Archivio di oceanografia e limnologia*, A 2 253.

— Istituto di biologia marina per l'Adriatico : *Nova thalassia*, N 935.

— Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti* (*Classe di scienze matematiche e naturali ; parte generale e atti ufficiali*), I 1062; *Memorie* (*Classe di scienze matematiche e naturali*), I 1063.

Luxembourg.

LUXEMBOURG. — Institut Grand-ducal. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives*, I 597.

Malte.

VALLETTA. — Voir LONDON. — Meteorological Office.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Bulletin*, B 1904.

Norvège.

BERGEN. — Geophysical Commission : *Annual Report.*
— Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner*, P 1460.
— Université : *Årbok* (*Medisinsk rekke ; Naturvitenskapelig rekke*), U 342 ; *Årsmelding*, U 343.
BLINDERN (OSLO). — Université. Matematisk Institutt : *Nordisk matematisk Tidskrift*, N 670.
OSLO. — Norske ingeniorforening og den polytekniske forening : *Teknisk Ukeblad*, T 203.
— Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk Årbok*, N 724.
— Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica Norvegica*, A 2 684 ; *Geofysiske Publikasjoner*, G 152.

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Excerpta medica Foundation : **Cancer current literature index**; *Excerpta medica* (Section II : *Physiology, Biochemistry and Pharmacology*; Section XVI : *Cancer*), E 843.
— Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek*, J 5 ; *Proceedings* (Séries A : *Mathematical sciences;* B : *Physical sciences;* C : *Biological and medical sciences*), K 278 ; *Verhandelingen* (*Afd. Natuurkunde*), V 99.
— Wiskundig Genootschap (Mathematical Society) : *Nieuw archief voor Wiskunde*, N 598 ; *Wiskundige opgaven met de oplossingen*, W 324.
— *Physica* (Série IV A des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*), P 476.
DE BILT. — Koninklijk Nederlands meteorologische Instituut : *Mededelingen en Verhandelingen* (*Publications*), K 274.
DEN HELDER. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV B) : *Archives néerlandaises de zoologie*, A 2 223.
GRONINGEN. — Kapteyn astronomical Laboratory : *Publications*, P 1435.
LEIDEN. — Sterrewacht : *Annalen*, A 1365.
— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 1265.
'S GRAVENHAGE. — Centrale Organisatie voor Toegepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek (T. N. O.) (Central national Council for applied scientific research in the Netherlands) : *Jaarverslag.*
— Fondation des Universités néerlandaises pour la coopération internationale : *Bulletin; Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas*, E 530.
UTRECHT. — Rijksuniversiteit : *Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium*, O 216.

Pologne.

Bialystok. — Akademia Medyczna im. Juliana Marchlewskiego : *Roczniki; Sklad osobowy i program wykladow; Sklad osobowy i spis wykladow.*

Krakow. — Polska Akademia nauk. Oddzial w Krakowie : *Rocznik; Sprawozdania z posiedzen komisji.*

— Id. Zaklad farmakologii : *Dissertationes pharmaceuticæ*, D 442.

— Polskie Towarzystwo botaniczne (Société botanique de Pologne) : *Fragmenta floristica et geobotanica*, F 680.

— Polskie Towarzystwo geologiczne (Société géologique de Pologne) : *Rocznik Polskiego Towarzystwa geologicznego (Annales)*, R 1707.

— Université Jagellon et Académie polonaise des sciences. Institut de Botanique : *Publicationes Instituti botanici*, P 1387.

Lods. — Polska Akademia nauk. Instytut M. Nenckiego : Voir Warszawa.

Lublin. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales* (Sectio DD : *Medicina veterinaria*; Sectio E : *Agricultura*), A 1462.

Poznan. — Poznanskie Towarzystwo Przyjaciol nauk (Société des amis des sciences et des lettres) : *Sprawozdania* [*Publications*,] S 1250.

— Id. Wydzial lekarski : *Prace komisji farmaceutycznej; Prace komisji medycyny doświadczalnej.*

— Id. Wydzial matematyczno-przyrodniczy : *Prace komisji biologicznej*, P 790; *Prace komisji matematyczno-przyrodniczej*, P 795 ; *Prace komisji nauk rolniczych i lesnych*, P 796; *Prace monograficzne nad przyroda wielkopolskiego parku narodowego pod Poznaniem*, P 798.

— Id. Id. Komitet fizjograficzny : *Badania fizjograficzne nad Polska Zachodnia*, B 24.

— Uniwersytet im. Adama Mickiewicza : *Spis Wykladow*, U 558.

Torun. — Towarzystwo naukowe w Toruniu (Societas scientiarum Torunensis) : *Spis Wydawnictw* (*Liste des publications*).

— Uniwersytet Mikola Kopernika : *Sklad osobowy i spis wykladow* (*annuaire*); *Wydawnictwa* (*Publications*).

Warszawa. — Centralny Instytut dokumentacji naukowo-techniczne (Institut central de documentation technique et scientifique) : *Obzor pol'skojtekhničeskoj literatury* (*Polish technical abstracts*), O 62.

— Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences) : *Bulletin de l'Académie polonaise des sciences* (*Série des sciences biologiques; Série des sciences chimiques, géologiques et géographiques; Série des sciences mathématiques, astronomiques et physiques*), B 1857; *Monografie matematyczne; Nauka Polska*, N 280; *The Review of the Polish Academy of sciences*, R 670; *Zeszyty problemowe nauki polskiej*, Z 292.

— Distribution Centre for scientific publications : *Quarterly Review of scientific publications*, Q 93.

— Id. Instytut biologii doswiadczalnej, im. M. Nenckiego : *Acta biologiæ experimentalis*, A 236; *Polskie archiwum hydrobiologii*, P 654.

— Id. Instytut budownictwa wodnego : *Archiwum hydrotechniki*, A 2 379.

— Id. Instytut fiziki : *Acta physica polonica*, A 383.

— Id. Instytut historii kultury materialnej : *Kwartalnik historii kultury materialnej*, K 451.

— Id. Instytut podstawowych problemow techniki : *Archiwum mechaniki stosowanej* (*Archives de mécanique appliquée*), A 2 382.

— Id. Wydzial nauk medycznych : *Rozprawy wydzialu nauk medycznych*, R 1805.

— Polskie Towarzystwo botaniczne (Société botanique de Pologne) : *Acta societatis botanicorum poloniæ*, A 409; *Monographiæ botanicæ*, M 1372.

Wroclaw. — Polska Akademia nauk. Instytut matematyczny : *Colloquium mathematicum*, C 1031 ; *Studia mathematica*, S 1694; *Zastosowania matematyki*, Z 49.

— Polski zwiazek entomologiczny (Société polonaise des entomologistes) : *Klucze do oznaczania owadow Polski*, K 173; *Polskie pismo entomologiczne* (*Bulletin entomologique de la Pologne*), P 656.

— Polskie Towarzystwo zoologiczne : *Zoologica Poloniæ* (*Archivum Societatis zoologorum poloniæ*), Z 329.

— Wroclawskie Towarzystwo naukowe (Société des sciences et des lettres) : *Prace* (*Travaux*), P 806.

Portugal.

Coimbra. — Universidade. Museu e laboratorio mineralogico e geologico : *Memorias e noticias*, M 1640.

— Id. Observatorio astronomico : *Efemerides astronomicas*, E 254.

Lisboa. — Academia das ciencias : *Anuario academico*, A 126.

— Faculdade de ciencias. Sociedade Portuguesa de matematica : *Portugaliæ mathematica*, P 714.

— Serviços geologicos de Portugal : *Comunicações*, C 1321.

— *Gazeta de matematica*, G 64.

Setubal. — *A Previsão do Tempo*, P 887.

Roumanie.

Bucuresti. — Academia Republicii populare Romîne : *Analele*, A 1196; **Biblioteca de biologie vegetale**; *Biblioteca de geologia şi paleontologia; Biblioteca de zootehnie şi medicina veterinaria; Biblioteca matematica; Biblioteca medicală; Biblioteca stiintelor tehnice; Comunicările*, C 1824: *Fauna Republicii populare Romîne; Monografii de fizica; Probleme de cardiologie; Probleme de reumatologie*, P 939: *Revue de biologie*, R 1257; *Revue de chimie*, R 1258; *Revue de géologie et de géographie*, R 1266; *Revue d'électrotechnique et d'énergétique*, R 1248; *Revue de mathématiques pures et appliquées*. R 1309; *Revue de physique*, R 1313; *Studii şi cercetari de astronomie şi seismologie; Studii şi cercetari de biologie* (*seria biologie animală, biologie vegetală*), S 1762; *Studii şi cercetari de chimie*, S 1763.

— Id. Centrul de cercetari antropologie : [*Publications*].

— Id. Centrul de cercetari metalurgica : *Revue roumaine de métallurgie; Studii şi cercetări de metalurgie*, S 1777.

— Id. Commission pour la protection de la nature : *Ocrotirea naturii* (*Buletinul comisiei pentru ocrotirea monumentelor naturii*).
— Id. Institutul de biochimie : *Studii și cercetări de biochimie.*
— Id. Institutul de cercetari economice : *Probleme economice.*
— Id. Institutul de endocrinologie « Prof. C. I. Parhon » : *Studii și cercetări de endocrinologie*, S 1765.
— Id. Institutul de energetică : *Studii și cercetări de energetică*, S 1766.
— Id. Institutul de fizica atomică și Institutul de fizica : *Studii și cercetări de fizica*, S 1767.
— Id. Institutul de fiziologie normala și patologica « Dr. D. Danielopolu » *Studii și cercetări de fiziologie*, S 1768.
— Id. Institutul de geologie și geografie : *Probleme de geografie*, P 938.
— Id. Institutul de inframicrobiologie : *Studii și cercetări de inframicrobiologie*, S 1770; *Studii și cercetări de inframicrobiologie, microbiologie și parazitologie*, S 1770.
— Id. Institutul de matematica : *Monografii asupra teoriei algebrice a mecanismelŏr automate; Studii și cercetări matematice*, S 1782.
— Id. Institutul de mecanică aplicată « Traian Vuia » *Revue de mécanique appliquée*, R 1310; *Studii și cercetări de mecanică aplicată*, S 1775.
— Id. Institutul de neurologie I. P. Pavlov : **Culegere de studii și monografii de neurologie**; *Studii și cercetări de neurologie*, S 1778.
— Id. Institutul de terapeutică : *Probleme de terapeutica*, P 940.
— Id. Observatorului diu Bucuresti : *Anuarul.*
— Id. Sectia de geologie și geografie și Institutul de geologie și geografie : *Studii și cercetări de geologie*, S 1769.
— Institutul Politehnic : *Buletinul.*
— Societatea de stiinte matematice și fizice din R. P. R. *Bulletin mathématique de la Société des sciences mathématiques et physiques de la République Populaire Roumaine*, B 2159.
— Université Parhon : **Analele Universitatii « C. I. Parhon » : (Seria Acta logica)**, A 1202.

Cluj. — Academia Republicii populare Romîne. Filiala Cluj : *Studii și cercetări de agronomie*, S 1760; *Studii și cercetări de biologie*, S 1762; *Studii și cercetări de chimie*, S 1764; *Studii și cercetări de geologie-geografie*, S 1769; *Studii și cercetări de matematică*, S 1774.
— Id. Institutul de calcul : *Studii și cercetări de matematică*, S 1774.
— Id. Institutul de cercetari medicale : *Studii și cercetări de medicina*, S 1776.
— Universités V. Babes et Bolyai : **Buletinul (Seria stiintele)** et **Közlemenyei (Termeszettudomanyi sorozat).**

Jasi. — Institutul politehnic din Jași : *Buletinul*, B 1764.
— Universitatea « Alex I. Cuza ». *Analele stiintifice* (*I. Matematică, Fizică, Chimie*), A 1201.

Timișoara. — Academia Republicii populare Romîne. Baza de cercetari stiintifice : *Studii și cercetări* (*științe chimice; științe medicale*), S 1783.

Suède.

DJURSHOLM. — Institut Mittag Leffler : *Acta mathematica*, A 305.

GÖTEBORG. — Kungliga Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 655; *Handlingar*, G 496; *Reports of the Swedish Deep-sea expedition* 1947-1948, R 507.

LUND. — Université : *Lunds Universitets Arsskrift*, A 432.

STOCKHOLM. — Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens : *Arkiv för Astronomi*, A 2 436; *Arkiv för Botanik*, A 2 437; *Arkiv för Fysik*, A 2 438; *Arkiv för Geofysik*, A 2 439; *Arkiv för Kemi*, A 2 440; *Arkiv för Matematik*, A 2441; *Arkiv för Zoologi*, A 2 444; *Årsbok*, K 397; *Avhandlingar i naturskyddsärenden*, K 398; *Handlingar*, K 399.

— Id. Bibliotek : *Anteckningar*.

— Sveriges geologiska Undersökning : *Arsberättelse; Avhandlingar och Uppsatser*, S 2 022; *Årsbok*, S 2 021; *Jordartskarta; Oversiktskartor med beskrivningar; Publikationer*.

UPPSALA. — Regiæ Societatis Scientiarum Upsaliensis (Kungl. Vetenskaps-Societeten) : *Årsbok*, K 409.

— Seismological Laboratory : *Seismological Bulletin*.

— Université : *Inbjudan till de offentlige högtidligheter vid vilka; Redogörelse för det akademiska året...*; *Uppsala Universitets Årsskrift* (*Acta*), U 581.

— Id. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande*, M 846.

— Id. Société médicale : *Upsala Läkereförenings Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum Upsaliensis*), A 410.

Suisse.

BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 196.

— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses*, J 125.

BERNE. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica*, B 531.

— Naturforschende Gessellschaft in Bern : *Mitteilungen*, M 1166.

— Société helvétique des sciences naturelles : *Actes*, A 454 : *Mémoires*, M 585.

GENÈVE. — Observatoire : *Publications*, P 1403.

— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, A 2 212.

— *Journal de chimie physique*. Voir PARIS : Société de chimie physique.

LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 2 036; *Mémoires*, M 591.

— Stations fédérales d'essais agricoles : *Publications*, S 1377.

ZURICH. — Eidgenössiche Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**

— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen*, A 1362.

Tchécoslovaquie.

BRATISLAVA. — Drevàrsky výskumný ústav (Institut de recherches de production forestière) : *Drevàrsky výskum*, D 560; *Sbornik prác z odborn výskumu dreva.*

— Slovenska Akademie věd a umeni (Academia scientiarum et artum slovaca) : *Biológia*, B 710; *Bratislavské lekárske listy*, B 1516; *Chemické zvesti*, C 667; *Elektrotechnický časopis*; *Geograficky časopis*, G 155; *Geologicky sbornik*, G 220; *Matematicko-fysikálny časopis*, M 291; *Naša veda*, N 100; *Neoplasma*, N 361; *Poľnohospodarstvo*, P 639; *Sborník zo sjazdu chemikov*; *Strojnícky časopis*, S 1632; *Vodohospodarsky časopis*, V 401.

— Slovenska Akademie vied. Sekcia vied lekarskych a biologickych : [*Publications*].

— Id. Sekcia vied matematickych a prirodnych : [*Publications*].

— Id. Sekcia vied technickych : [*Publications*].

— Université J. A. Comenius. Faculté des sciences : *Acta Facultatis rerum naturalium Universitatis Comenianæ.*

BRNO. — Československa Akademie věd : *Prace Brněnské základny Ceskoslovenské Akademie věd* (*Acta Academiæ scientiarum cechoslovenicæ basis Brunensis*), P 771.

— Fakulta veterinarna : *Spisy fakulty veterinarni.*

— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica*, S 464.

— Id. Faculté des sciences : *Spisy* (*Publications*), S 1227.

— Vysokà škola zemědělskà (Faculté d'agriculture) : *Sbornik vysoké školy zemědělské a lesnické Fakulty v Brně* (*Acta universitatis agriculturæ et sylviculturæ*), (Rada A : *Spisy Fakulty agronomické a zootechnické;* C : *Spisy Fakulty lesnické*), S 176.

PRAHA. — Československa Akademie věd (Académie tchèque des sciences) : *Bulletin; Collection of czechoslovak chemical communications*, S 161; *Czechoslovak Journal of physics*, C 454; *Czechoslovak mathematical Journal*, C 455; *Rospravy* (*Řada matematických a přirodních věd; Rada technických věd; Rada společenskych věd*), R 1796; *Vědeckà kniha*, V 62; *Verlag.*

— Id. Geofysikàlni Ustav : *Bulletin séismique des stations séismologiques tchécoslovaques*, B 1797; *Geofysikalni Sbornik* (*Travaux géophysiques*), G 151; *Studia geophysica et geodætica*, S 1684.

— Id. Institute of biology : **Biologia plantarum.**

PRAHA-BRATISLAVA. — Ceskoslovenska Akademie věd. Publishing House : *Bulletin.*

Turquie.

ISTANBUL. — Université. Faculté des sciences : *Communications* (Série B : *Chimie*; Série C : *Sciences naturelles*); (*Revue*) *Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi*, I 1033[1].

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

Abastumani. — Académie des sciences de Géorgie. Abastuman'skaja astrofisitcheskaja Observatorija : *Bioulleten*, A 40.

Bakou. — Académie des sciences d'Azerbaïdjan : **Azerbaïdjanskiï khimitcheskiï Journal**; *Doklady*, A 2974; *Izvestija Akademii nauk Azerbaïdjanskoï SSR*, (*Serija biologitcheskikh i sel'skokhoziaïstvennykh nauk; Serija fiziko-matematitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk; Serija fiziko-tekhnitcheskikh i khimitcheskikh nauk; Serija geologo-geografitcheskikh nauk; Serija obchtchestvennykh nauk*), I 1109; *Troudy sektora astrofiziki*; [*Publications*].

— Id. Institut botaniki : *Troudy Instituta botaniki*, T 888.

— Id. Institut fiziki i matematiki : *Troudy Instituta fiziki i matematiki*, T 892.

— Id. Institut genetiki i selektsii : *Troudy Instituta genetiki i selektsii.*

— Id. Institut geografii : *Geomorfologija Azerbaïdjanskoï SSR; Troudy Instituta geografii.*

— Id. Institut geologii im. akad. I. M. Goubkina : *Troudy Instituta geologii*, T 900.

— Id. Institut zoologii : *Troudy Instituta zoologii*, T 935.

Erevan. — Académie arménienne des sciences : *Doklady*, D 502; *Izvestija* (*biologitcheskie nauki*; *khimitcheskie nauki; obchtchestvennye nauki*; *Serija fiziko-matematitcheskikh nauk*; *Serija estestvennikh i tekhnitcheskikh nauk*; *Serija geologitcheskikh i geografitcheskikh nauk*; *Serija tekhnitcheskikh nauk*), I 1108; *Soobchtchenija Biourakanskoï Observatorii*, S 1039.

Kazan. — Université V. I. Oulianov-Lenine : *Outchenie zapiski Kazanskogo gosoudarstvennogo Universiteta imeni V. I. Oulianova-Lenina* (*Biologija*); *Obchtcheuniversitetskiï sbornik* (*Estestvennye nauki*), U 16.

— Id. Astronomitcheskaja Observatorija im. V. P. Engel'gardta : *Ottisk.*

Kiev. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Dopovidi*, D 539; *Oukrains'kiï khimitcheskiï Journal*, U 58; *Visnyk*, V 352.

— Id. Institut biokhimiï : *Oukrains'kii biokhimitchnii Journal*, U 67.

— Id. Institut botaniki : *Flora U. R. S. R.; Oukraïns'kii botanitchnii Journal*, U 68.

— Id. Institut boudivel'noï mekhaniki : *Prikladna mekhanika*, P 894.

— Id. Institut elektrosvarki E. O. Patona : *Avtomatitcheskaja Svarka*, A 2962.

— Id. Institut elektrotekhniki : *Avtomatika*, A 2963.

— Id. Institut fiziologii im. O. O. Bogomol'tsia : *Fiziologitchnii Journal*, F 393.

— Id. Institut matematiki : *Oukrains'kiï matematitscheskiï Journal*, U 59.

— Id. Institut mikrobiologii im. akad. D. K. Zabolotnogo : *Mikrobiologitchniï Journal*, M 917.

— Id. Jardin botanique : *Troudy botanitcheskogo sada.*

— Id. Observatoire astronomique principal : *Izvestija glavnoï astronomitcheskoï Observatorii*, I 1120.

— Id. Viddil fizikomatematitchnikh nauk (Institut des sciences physico-mathématiques) : *Oukraïns'kiï fizitchniï Journal*, U 69.

— Id. Viddil khimitchnikh i geologitchnikh nauk (Institut des sciences chimiques et géologiques) : *Geologitchniï Journal*, G 221.

— Université T. G. Chevtchenko (Observatoire astronomique) : *Cirkuljar; Troudy Kievskoï astronomitcheskoï Observatorii*, T 940.

LENINGRAD. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. — Voir MOSCOU.

— Gornyï Institut (Institut des mines) : *Zapiski (geologija; gidrogeologija i injeneriaja; markcheïderskoe delo geodezija; matematika, fizika, mekhanika; roudnitchnaja ventiliatsija)*, Z 39.

— Université : *Vestnik Leningradskogo Universiteta (Seria fiziki i khimii; geologii i geografi; matematikii, mekhaniki i astronomii)*, V 229.

LVOV. — L'vovskiï gosoudarstvennyi Universitet imeni Ivana Franko : *Dopovidi ta Povidomlennia*, D 540; *Fizitcheskiï Sbornik; Khimitchnii Zbirnik; Pitannia geologii (Voprosy geologii); Pitannia mekhaniki i matematiki (Voprosy mekhaniki i matematiki); Problemy zoogeografii souchi; Voprosy mineralogii osadotchnykh obrazovaniï*, V 469.

— Id. L'voskoe geologitcheskoe Obchtchestvo : *Geologitcheskiï Sbornik*, G 217; *Mineralogitcheskii Sbornik*, M 963.

— Id. Otdelenie Oukrainskogo botanitcheskogo Obchtchestva : *Rost Rasteniï.*

MINSK. — Académie des sciences de Bielorussie : *Doklady*, D 504; *Vestsi Akademii navouk BSSR (Seryja bijalagitchnykh navouk; Seryja fizika-tekhnitchnykh navouk) (Izvestija)*, V 212.

— Id. Institut biologii : *Bioulleten'*, B 777; [*Publications*].

— Id. Institut energetiki : [*Publications*].

— Id. Institut fiziki i matematiki : *Troudy Instituta fiziki i matematiki.*

— Id. Institut geologitcheskikh nauk : [*Publications*].

— Id. Institut torfa (Institut de la tourbe) : [*Publications*].

MOSCOU. — Académie d'économie rurale : *Doklady Vsesoiouznoï ordena Lenina Akademii sel'skokhoziaïstvennykh nauk imeni V. I. Lenina*, D 507.

— Id. Vsesoiouznyï Institut rastenievodstva : *Troudy po prikladnoï botanike, genetike i selektsii*, T 962.

— Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Akoustitcheskiï Journal*, A 751; *Biofizika*, B 699; *Biokhimija*, B 706; **Citologija**; *Doklady*, D 503; **Fizika tverdogo tela**; *Fiziologija Rasteniï*, F 394; *Fiziologitcheskiï Journal SSSR*, F 392; *Geokhimija*, G 179; **Geologija roudnykh mestorojdeniï**; *Izvestija (Otdelenie khimitcheskikh nauk, tekhnitcheskikh nauk (Energetika i avtomatika; Metallurgia i Toplivo; Mekhanika i machinostroenie); Serija biologitcheskaja; fizitcheskaja; geografitcheskaja; geologitcheskaja; matematitcheskaja)*, I 1112; *Journal analititcheskoi khimii*, Z 367; *Journal eksperimentalnoï i teoretitcheskoï fiziki*, Z 368; *Journal fizitcheskoï khimii*, Z 369; *Journal nautchnoï i prikladnoï fotografii i kinematografii*, Z 372; *Journal neorganitcheskoï khimii*, Z 373; *Journal obchtchei biologii*, Z 375; *Journal obchtcheï khimii*, Z 376; *Journal prikladnoï khimii*, Z 377; *Journal tekhnitcheskoï fiziki*, Z 378; *Journal vyscheï nervnoï deiatel'nosti imeni I. P. Pavlova*, Z 379; *Kolloidnyï Journal*, K 217; *Kristallografija*, K 347; *Matematitcheskii Sbornik*, M 289; *Mikrobiologija*, M 918; *Optika i spektroskopija*, O 253; *Ouspekhi fizitcheskikh nauk*, U 600; *Ouspekhi khimii*, I 601; *Ouspekhi matematicheskikh nauk*, U 602; *Ouspekhi sovremennoï biologii*, U 604. **Paleontologitcheskiï Journal**; *Potchvovedenie*, P 583; *Pribory i tekhnika eksperimenta*, P 890; *Priroda*, P 914; **Radiokhimija**; *Radiotekhnika i elektronika*, R 83; *Teorija veroiatnosteï*

i ee primenenija, T 255; *Vestnik (Nouvelle)*, V 219; **Vysokomolkuliarnye soedinenija**; *Zoologitcheskii Journal*, Z 331.

— Id. Administration générale pour l'utilisation de l'énergie atomique (Glavnoe oupravlenie po ispol' zovaniou atomnoï energii) : *Atomnaja energija*, A 2722 et *Prilojenie (Annexe)*, A 2723; *Sovremennoe oboroudovanie dlia raboty s radioaktiviymi izotopami.*

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheskiï cirkuljar*, A 2676.

— Id. Conseil astronomique : *Obchtchiï katalog peremennykh zvezd; [Publications]; Peremennye zvezdy (Bioulleten' izdaveemyï astronomitcheskim Sovetom)*, P 315.

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Astronomitcheskii ejegodnik SSSR*, A 2677; *Bioulleten' instituta teoretitcheskoï astronomii*, B 778; *Efemeridy malykh planet*, E 255.

— Id. Institut d'ethnographie Mikloukho-Maklaja : *Sovetskaja etnografija*, S 1130.

— Id. Institut d'informations scientifiques : *Referativnyï Journal (Astronomija-geodezija; biologija; elektrotekhnika; fizika; geografija; geologija; khimija; machinostroenié; matematika; mekhanika; metallurgija)*, R 296.

— Id. Institut paléontologique : *Troudy paleontologitcheskogo Instituta*, T 959.

— Id. Komitet po geodezii i geofizike : *Informatsionnyï Bioulleten'*.

— Id. Observatoire astronomique de Crimée (Voir Simiez).

— Id. Section des sciences techniques : *Prikladnaija matematika i mekhanika*, P 895,

— Id. Id. Institut d'automatique et télémécanique : *Avtomatika i telemekhanika*, A 2964.

— Id. Société panunioniste de botanique : *Botanitcheskiï Journal*, B 1486.

— Id. Société panunioniste d'entomologie : *Entomologitcheskoe obozrenie (Revue d'entomologie de l'U. R. S. S.)*, E 534.

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestija vsesoiouznogo geografitcheskogo Obchtchestva*, I 1147.

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoiouznogo mineralogitcheskogo Obchtchestva*, Z 41.

— Académie des sciences médicales : *Vestnik Akademii medicinskikh nauk SSSR*, V 217.

— Ministerstvo zdravookhranenia SSSR i RSFSZ (Ministère de la Santé publique) : *Sovetskaja medicina*, S 1137; *Sovetskoe zdravookhranenie*, S 1162; *Khirourgija*, K 119.

— Id. Khirourgitcheskoe Obchtchestvo pirogova : *Vestnik Khirourgii*, V 228.

— Société des naturalistes de Moscou : *Bioulleten' Moskovskogo Obchtchestva ispytateleï prirody (Otdel biologitcheskiï, geologitcheskiï)*, B 782.

— Société mathématique : *Troudy Moskovskogo matematitcheskogo Obchtchestva*, T 955.

— Université : *Vestnik Moskovskogo Universiteta (Seria biologii, potchvovedenija, geologii, geografii; Seria matematiki, mekhaniki, astronomii, fiziki, khimii)*, V 231.

— Université Lomonosof : *Outchenye Zapiski (Ornithologie)*, U 18. **Sovetskaja Antropologija**, S 1125.

— Id. Institut astronomique Sternberg : *[Publications]; Soobchtchenija (Communications)*, S 1040; *Troudy gosoudarstvennogo astronomitcheskogo Instituta imeni P. K. Sternberga*, T 882.

NOVOSIBIRSK. — Filiale orientale de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Izvestija Sibirskogo otdelenija Akademii nauk SSSR* (*Geologija i geofizika*), I 1146.

PETROZAVODSK. — Académie des sciences de Carélie : *Izvestija Karel'skogo i Kol'skogo filialov Akademii nauk SSSR.*

POLTAVA. — Académie des sciences de l'Ukraine. Observatoire gravimétrique : *Troudy Poltavskoï gravimetritcheskoï Observatorii*, T 965.

POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. (Glavnaia astronomitcheskaia Observatorija : *Izvestija*, I 1121; *Troudy*, T 879; *Troudy 13-ï astrometritcheskoï Konferencii SSSR.*

RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas PSR zinatnu akademijas izdevumu bibliografija; Latvijas PSR zinatnu akademijas Vestis* (*Izvestija*), L 114; *Vypousk literatury izdatel' stvom.*

— Id. Astrofizikas Laboratorija : *Atsevisks iespiedums; Vissavienibas astronomijas un geodezijas biedribas* (*Astronomiskais Kalendars*).

— Id. Institut biologii : *Mikroelementy v rastenievodstve.* (*Troudy laboratorii biokhimii potchv i mikroelementov.*)

SARATOV. — Ministère de l'Enseignement supérieur de l'U. R. S. S. Saratovskiï gosoudarstvennyï Universitet imeni N. G. Tchernychevskogo : *Outchenye Zapiski.*

SIMIEZ. — Krymskaja astrofizitcheskaja Observatorija : *Izvestija*, I 1123.

STALINABAD. — Académie des sciences du Tadjikistan. Astronomitcheskiï Sovet : *Bioulleten' komissii po kometam i meteoram astronomitcheskogo Soveta AN SSSR.*

— Id. Institut d'astrophysique : *Bioulleten' Instituta astrofiziki.*

— Id. Otdelenie estestvennykh nauk : *Troudy Instituta astrofiziki.*

— Id. Stalinabadskaja astronomitcheskaja Observatorija : *Troudy.*

SVERDLOVSK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de l'Oural : *Fizika metallov i metallovedenie*, F 390.

TACHKENT. — Académie des sciences de l'Uzbékistan. Tachkentskaja astronomitcheskaja Observatorija : *Cirkuljar*, T 565.

TALLINN. — Académie des sciences de l'Esthonie : *Eesti loodus* (*Priroda Estonii*); *Emakeele seltsi Aastaraamat; Toimetised* (*Izvestija*) (*biologie, sciences sociales, sciences technique et physico-mathématique*), E 252.

— Id. Institut de chimie : [*Publications*].

— Id. Institut d'économie rurale (Majanduse Instituut) : [*Publications*].

— Id. Institut de géologie : *Eluta looduse kaitse; Geoloogia Instituudi Uurimused* (*Troudy*), G 241; *Tezisy dokladov;* [*Publications*].

— Id. Institut d'histoire : [*Publications*].

— Id. Institut de médecine expérimentale et clinique : *Tööhügieeni küsimusi Eesti NSV polevkivitööstuses* (*Voprosy gigieny trouda v slantsevoï promychlennosti Estonskoï SSR*; [*Publications*].

— Id. Société des Naturalistes. Section des sciences exactes : **Loodus ja matemaatika (Nature and mathematics).**

— Id. Société esthonienne de géographie : *Eesti geograafia seltsi aastaraamat* (*Annuaire*).

TARTU. — Académie des sciences de l'Esthonie. Institut de zoologie et de botanique : *Eesti NSV Floora;* **Entomoloogiline kogumik** (**Recueil d'entomologie**) ; *Gidrobiologitcheskie issledovanija;* [*Publications*].
— Id. Institut physique et astronomique : *Troudy Instituta fiziki i astronomii*, F 822.
— Id. Observatoire astronomique : *Tartu astronoomia Observatooriumi Publikatsioonid*, P 1457.
— Id. Société naturaliste. Section ornithologiste : **Ornitoloogiline Kogumik** (**Ornitologitcheskiĭ Sbornik**).
TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchtchenija* (*Communications*), S 1037 et S 141.
— Id. Institut de botanique : *Troudy Tbilisskogo botanitcheskogo Instituta*, T 972; *Zametki po sistematike i geografii rasteniĭ* (*Notulae systematicae ac geographicae instituti botanici Tphilissiensis*), Z 34; [*Publications*].
— Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudy Tbilisskogo matematitcheskogo Instituta*, T 973.
— Institut de physique : *Troudy Instituta fiziki.*
— Id. Institut de zoologie : *Troudy*, T 936; [*Publications*].
VILNO. — Académie des sciences de Lithuanie : *Lietuvos TSR mokslu Akademijos Darbai* (*Troudy*), L 307.
— Id. Centrine Biblioteka : *Bibliografija.*
— Id. Lietuvos TSR geografine draugija (Société de géographie) : **Geografinis metrastis** (**Annuaire**).

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Académie serbe des sciences (Srpska akademija nauk) : *Bulletin* (*classe des sciences médicales*), B 1860; *Glas* (*Comptes rendus*) (*odelenie medicinskikh nauka; odelenie prirodno-matematitchkikh nauk*) ; *Glasnik*, G 412 ; *Glasnik etnografskog Instituta; Godišnjak* (*Annuaire*), G 449; *Posebna izdania* (*Monographies*) (*odel'en'e medicinskikh nauka*; *odel'en'e prirodno-matematitchkikh nauka; odel'en'e tehnitchkikh nauka*); *Zbornik Radova* (*Recueil de travaux*).
— Id. Geografski Institut : *Zbornik Radova.*
— Id. Institut za medicinska istrajivan'a (Institut de recherches médicales) : *Zbornik Radova. Posebna Izdania* (*Monographies*).
— Id. Machinski Institut : *Zbornik Radova.*
— Id. Matematitchki Institut : *Publications*, P 1397; *Zbornik Radova*, S 1268.
— Institute of nuclear sciences « Boris Kidrich » : *Bulletin*, B 2 338.
— Observatoire astronomique : *Bulletin*, B 1908.
— Université. Faculté d'électrotechnique : *Publikacije elektrotehničkog Fakulteta* (*Serija matematika i fizika*), P 1458.
— Université. Faculté du Génie civil (Gradevinski Fakultet). Geodeski Institut : **Zbornik geodeskog Instituta.**
LJUBLJANA. — Geološki zavod L. R. Slovenije (Institut de recherches géologiques) : *Geologija Razprave in poročila* (*Traités et rapports*), G 227.
— Slovenska Akademija znanosti in umetnosti : *Letopis*, L 200.

— Id. Razred za matematične, fizikalne in technične vede (classis III): *Dela* (*Institut za elektrisko gospodarstvo*), S 864; *Razprave* (*Dissertations*), S 864.

— Id. Razred za privodoslovne in medicinske vede (classis IV : Institut za geografijo) : *Geografski zbornik* (*Acta geographica*), G 131.

— Id. Razred za prirodoslovne vede (classis IV : Historia naturalis) : *Razprave* (*Dissertationes*), S 864.

Ohrid. — Université de Skopje. Faculté de philosophie. Station hydrobiologique : *Sbornik na rabotite* (*Recueil de travaux*), Z 60.

Sarajevo. — Zavod za geološka istraživanja i ispitivanja gradevinskih materijala i Tla N. R. BiH (Institut des recherches géologiques et des études du matériel de construction et du sol) : *Geološki Glasnik* (*Bulletin géologique*).

Skopje. — Université. Faculté de philosophie. Section des sciences naturelles : *Annuaire* (*Godichen zbornik*), F 309.

Zagreb. — Conseil des Académies de la R. P. F. Yougoslavie : *Bulletin scientifique*, C 1388.

— Društvo matematičara i fizičara N. R. Hrvatske (Societas mathematicorum et physicorum croatiæ) : *Glasnik matematičko-fizicki i astronomski* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 407.

— Hrvatsko kemijsko društvo (Croatian chemical Society) : *Croatica chemica acta* (*Arhiv za kemiju*), C 1664.

— Hrvatsko prirodoslovno društvo (Societas scientiarium naturalium croatica) : *Glasnik* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 323.

— Jugoslavenske Akademie znanosti i umjetnosti : *Bulletin international*, B 2151; *Ljetopis*, L 432; *Posebna izdanja odjela za prirodne nauke; Predavanja odrzana u Jugoslavenskoj Akademiji*, P 851; *Prirodoslovna istraživanja kraljevine Jugoslavije*, P 915; *Rad*, R 22.

— Zavod za geološka istraživanja N. R. Hrvatske i Hrvatsko geološko Društva (Institut pour les recherches géologiques de la République populaire de Croatie et Société géologique croate : *Geološki Vjesnik*, G 243.

ASIE.

Ceylan.

Colombo. — Observatory. Climatological Section : *Report*.

— Voir London. — Meteorological Office.

Chine.

Peking. — Academia Sinica : *Science Record*, S 386; *Scientia sinica*, S 407.

— Id. Institute of scientific and technical information of China : **Sciences abstracts of China (Chemistry and chemical technology; Mathematical and physical sciences; Technical Sciences).**

— National Library of Peking : *Acta botanica sinica*, C 709; *Acta chimica sinica*, H 493; *Acta geologica sinica; Acta mathematica sinica; Acta paleontologica sinica; Acta pedologica sinica*, A 374; *Acta physica sinica; Acta phytotaxonomica sinica*, A 393; *Acta zoologica sinica*, T 1012.

TAIPEI (FORMOSE). — Chinese association for the advancement of science : *Bulletin*, B 2 279.

— Chinese chemical Society : *Journal*, J 650, puis *Acta chimica sinica.*

— *Overseas Chinese Students in Free China.*

Inde.

AGRA. — Academy of Zoology : *The Annals of Zoology*, A 1565.

— University : *Journal of Research*, A 619.

ALLAHABAD. — Hindi Science Academy : *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika* (*The research Journal of the Hindi science academy*).

— University mathematical Association : **Indian Journal of mathematics.**

BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings* (Sections A, B), P 1016.

CALCUTTA. — Botanical Society of Bengal : *Bulletin*, B 2 257.

— Geological Survey of India : *Memoirs* (*Palaeontologia Indica*), M 635; *Records*, R 258.

— Zoological Survey of India. Indian Museum : *Memoirs; Records*, R 262.

HOSHIARPUR. — Panjab University : *Research Bulletin* (*chemistry, mathematics, zoology*), R 571.

NEW DELHI. — The Council of scientific and industrial research : *Journal of scientific and industrial research* (A-*general;* B-*physical sciences and* C-*biological science*), J 563.

— Indian Council of medical research : *Special Report Series.*

— National Institute of science of India : *Proceedings* (A : *physical sciences;* B : *biological sciences*), P 1049.

Iran.

TÉHÉRAN. — Institut Razi : *Archives de l'Institut d'Hessarek*, A 2202.

Japon.

ABUYAMA. — Kyoto University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological Bulletin.*

FUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 625.

— Id. Faculty of Science : *Memoirs* (Serie A : *Mathematics;* Serie B : *Physics*), M 631.

— Id. Research Institute for applied Mechanics : *Reports*, R 497.

HIROSHIMA. — University : *Journal of Science* (Série A) (*Mathematics, physics, chemistry*), J 562.

KANAZAWA. — University : *The Science reports*, S 388.

KAWASAKI-SHI. — Geological Survey of Japan : *Bulletin*, B 2 314; *Reports*, G 207.

KUMAMOTO. — University. Faculty of Science : *Kumamoto Journal of Science* (Série A : *Mathematics, Physics and Chemistry;* Série B : Section 1 : *Geology*), K 377.

KYOTO. — Japan Society for testing materials : *Proceedings of the first Japan Congress on testing materials.*

— Technical University. Faculty of industrial arts : *Memoirs* (*Science and technology*), M 628.

— University. Abuyama seismological Observatory. — Voir ABUYAMA.

— Id. College of Science : *Memoirs* (Série A : *mathematics*; Série B : *physics*), M 615.

— Id. Id. Physico-chemical Society of Japan : *The Review of physical chemistry of Japan*, R 659.

— Id. Disaster prevention research Institute : *Bulletin*, D 429.

— Id. Engineering research Institute : *Technical reports*, T 134.

— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 624.

— Id. Institute for chemical research : *Bulletin*, B 2 325.

— Id. Meteorological research Institute : *The meteorological notes.*

MAEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma Journal of medical sciences*, G 622.

NAGOYA. — University. Faculty of Science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical Journal*, N 55.

— Id. Medical School : *Nagoya medical Journal*, N 56.

OKAYAMA. — University. Department of mathematics : *Mathematical Journal*, M 324.

— Id. Faculty of sciences. Research Laboratory : *Reports of the research Laboratory for surface science.*

— Medical School : *Acta medicinæ Okayama*, A 324.

OOITA. — University. Faculty of liberal arts : *The research Bulletin* (*natural science*).

OSAKA. — Kinki University. Osaka Institute of science and technology : *Journal*, J 794.

— Id. The science Institution : **Proceedings.**

— Id. Society for the Research of theoretical Chemistry : *Science reports*, S 392.

— University. Department of Mathematics : *Osaka mathematical Journal*, O 371.

— Id. Faculty of Engineering : *Technology reports of the Osaka University*, T 167.

— Id. Faculty of Science : *Annual report of scientific works*, A 1483.

— Id. Institute of Polytechnics : *Journal*, J 721.

— Id. Institute for protein research : **Memoirs.**

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 622.

— Id. Faculty of Science : *Journal*, J 679.

— Id. The Research Institute of applied electricity : *Monograph series.*

SENDAI. — Ecological Society of Japan : *Japanese journal of ecology.*

— Tohoku University : *Science Reports of the Tohoku University* (1rst Series : *Physics, Chemistry, Astronomy*; 2d Series : *Geology*; 3th Series : *Mineralogy, Petrology, Economic geology;* 4th Series : *Biology*), S 393 ; 6th Series : *Tohoku mathematical Journal*, T 529).

— Id. Biological Institute. The Mt Hakkôda botanical Laboratory : *Ecological Review*, S 524.

— Id. Faculty of Engineering : *The technology reports of the Tohoku University*, T 168.

— Id. Institute of geology and paleontology : *Contributions*, C 1491.

— Id. Research Institutes : *Science Reports* (Series A : *Physics, Chemistry and Metallurgy;* Series B : *Technology* (*the reports of the research Institute of electrical communication; Reports of the Institute of high speed mechanics*)], S 390.

SHIZUOKA. — University. Liberal arts and science Faculty : *Reports of liberal arts and csience Faculty* (*natural science*).

TOKYO. — Association of the Research Institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : *The Japanese Journal of tuberculosis*, J 174.

— Astronomical Society of Japan : *Publications*, P 1423.

— Institute of electrical Communication Engineers of Japan : *The Journal*, D 147.

— Institute of electrical Engineers of Japan (Denki Gakkai) : *The Journal; Electrotechnical Journal of Japan*, E 374.

— Japan Academy : *Proceedings*, P 1030.

— Japan Society of mechanical Engineers : *Bulletin of JSME.*

— The Joint Publication Committee : *The Japan science Review* (*Mechanical and electrical engineering; Mining and metallurgy*), J 147.

— Mathematical Society of Japan : *Journal*, J 770.

— Ministry of education. Higher Education and Science Bureau. Scientific Information Section : *Handbook of learned Societies in Japan.*

— National hygienic Laboratory : *Bulletin.*

— National Institute of Health of Japan : *Japanese Journal of medical science and biology*, J 168.

— Natural Science Museum : *Bulletin of the national science Museum*, B 2 382; *Natural science and Museums*, S 681.

— Ochanomizu University : *Natural science report*, N 251.

— Operations Research Society of Japan : *Journal.*

— St Paul's University (Rikkyô Daigaku) : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli* (*Rikkyô Daigakû Sugaku Zassi*), C 1119.

— Science Council of Japan : *Japanese Journal of geophysics.*

— Tokyo metropolitan University. Faculty of technology : *Memoirs*, M 632.

— Tokyo University of Education : *Science report of the Tokyo Kyoiku Daigaku* (Section A : *Mathematical Institute;* Section C : *Geology, Mineralogy and Geography*), S 394.

— Id. Institute of optical Research : *Science of Light*, S 383.

— Union of Japanese Scientists and Engineers : *Reports of Statistical application Research*, R 431.

— University of Fisheries : *Journal*, J 882.

— University of Tokyo. College of general education : *Scientific papers*, S 416.

— Id. Earthquake Research Institute : *Bulletin*, B 2 290.

— Id. Faculty of Engineering : *Journal*, J 673.

— Id. Faculty of Science : *Journal* (*Sections II : geology, mineralogy, geography, geophysics; IV : zoology*), J 680.

— Id. Institute for infectious diseases : *The Japanese Journal of experimental Medicine*, J 163.

— University. Tokyo Astronomical Observatory : *Annals*, A 1560; *Bulletin of Solar phenomena*, B 2 221 et T 535; *Reprints*, T 536; *Tokyo astronomical Bulletin*, T 534.

— Waseda University : *Reports of the Casting Research Laboratory*, R 437.

— Id. School of Science and Engineering : *Bulletin of Science and engineering Research Laboratory.*

TSU CITY. — Prefectural University of Mie. Faculty of Fisheries : *Journal,* J 675; *Report,* R 457.

— Id. School of Medicine : *Mie medical Journal,* M 907.

URAWA. — Saitama University : *The science reports* (Series A : *mathematics, physics and chemistry*), S 391.

YOKOHAMA. — Municipal University. Faculty of Arts and Science. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical Journal,* Y 102.

— National University. School of Medicine : *Yokohama medical Bulletin,* Y 103.

Jordanie.

AMMAN. — Voir LONDON. — Meteorological Office.

Liban.

KSARA. — Observatoire : *Annales seismologiques,* A 1461; *Annales climatologiques.*

— Id. Service de climatologie : *Bulletin climatologique mensuel,* S 596.

Malaisie.

SINGAPORE. — Malayan meteorological service : *Summary of observations,* M 145; *Frequency Tables and Anemogram analysis,* F 751 et M 144.

Thaïland.

BANGKOK. — Department of science. The ninth Pacific science Congress : *Proceedings.*

Viet-Nam.

SAIGON. — Direction de la Météorologie du Viet-Nam : *Résumé du temps en Indochine; Résumé mensuel du temps,* T 381.

AFRIQUE.

Afrique Équatoriale française.

BRAZZAVILLE. — Direction des mines et de la géologie de l'A. E. F. : *Bulletin; Carte géologique de l'Afrique équatoriale française; Carte géologique de reconnaissance.*

— Institut d'études centrafricaines : *Bulletin.*

Afrique Occidentale française.

DAKAR. — Gouvernement général de l'A. O. F. Direction fédérale des mines et de la géologie : *Bulletin; Rapport annuel.*
— Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin* (Série A : *Sciences naturelles;* Série B : *Sciences humaines*); *Initiations africaines; Mémoires; Protection de la nature.*
— Service de géologie et de prospection minière : *Bulletin; Carte géologique de reconnaissance; Notes; Rapport annuel,* (S 307[1]).

Départements de l'Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives,* (A 2116[3]).
— Université : *Publications scientifiques* (Série A : *Sciences mathématiques;* Série B : *Sciences physiques*).

Ascension.

Voir LONDON. — Meteorological Office.

Bechuanaland.

Voir LONDON. — Meteorological Office.

British West African.

LAGOS. — British West African meteorological services. Federation of Nigeria : *Meteorological note ; Monthly rainfall summary ; Monthly weather report,* M 1489 et N 613.
— Id. Sierra Leone : *Annual summary of observations,* B 13 et S 712; *Climatological observations; Rainfall observations; Rainfall summaries.*
— Geological Survey Department : *Annual report,* G 209.
LUNGI. — British West African meteorological services. Sierra Leone and Gambia : *Monthly weather report,* M 1490; *Rainfall observations.*

Cameroun.

YAOUNDÉ. — Direction des Mines et de la Géologie : *Bulletin.*

Congo belge.

BUKAVU. — Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Folia scientifica Africæ centralis,* F 474; *Rapport annuel,* I 612.

LÉOPOLDVILLE. — Service géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi : *Bulletin*, C 1359.

République de la Côte-d'Ivoire.

ABIDJAN. — Ministère des Finances, des Affaires économiques et du Plan. Service de la Statistique : *Bulletin mensuel de Statistique*.

Égypte.

CAIRO. — The Egyptian Academy of Sciences : *Proceedings*, P 1003.

Ghana.

ACCRA. — Ghana Meteorological Department : *Monthly summary of Rainfall; Monthly weather report*, M 1491.

Madagascar.

TANANARIVE. — Académie malgache : *Bulletin*.

— Ministère des Mines et de l'énergie. Service géologique : *Travaux du bureau géologique*; [*Publications*].

— Territoire de Madagascar : *Annales géologiques de Madagascar* (A 1101[A]).

Maroc.

CASABLANCA. — *Maroc médical*, M 251.

RABAT. — Administration des Eaux et Forêts et de la conservation des sols. Station de recherches forestières de Rabat : *Annales de la recherche forestière au Maroc*, A 1405.

— Institut scientifique chérifien. Service de physique du globe et de météorologie : *Annales*, A 1436.

— Service de la recherche agronomique et de l'expérimentation agricole : *Les Cahiers de la recherche agronomique*, C 64; [*Publications*].

— Société de géographie du Maroc : *Notes marocaines*, N 804.

— Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Bulletin*, B 2010; *Comptes rendus des séances mensuelles*, C 1311; *Mémoires (Zoologie)*, M 582; *Travaux de la Section de Pédologie*, T 780; *Travaux de l'Institut scientifique chérifien (Série botanique; Série zoologie)*, T 778; [*Publications*].

Maurice (Ile).

PAMPLEMOUSSES. — Royal Alfred Observatory. — Voir LONDON. — Meteorological Office.

PORT-LOUIS. — Mauritius Institute : *Annual Report*, M 351 ; *Bulletin*, M 352.

— Observatory Department : *Annual Report; Meteorological Observations and Climatological Summaries*, M 820.

Sainte-Hélène.

Voir LONDON. — Meteorological Office.

Tanganyika.

DODOMA. — Geological Survey of Tanganyika : *Annual Report* (part I), T 47 ; *Bulletin*, G 211 ; *Maps; Memoir; Records*, R 261 ; [*Publications*].

Tunisie.

ARIANA. — Service botanique et agronomique de Tunisie : *Annales*, A 1435 ; [*Publications*].

TUNIS. — Institut Pasteur : *Archives*, A 2204.

— Société des sciences naturelles de Tunisie : *Mémoires*, M 581 ; *Procès-verbaux des séances mensuelles*, P 1100.

Union of South African.

BLŒMFONTEIN. — Nasional Museum : *Annual Report*.

CAPE OF GOOD HOPE. — Royal Observatory : *Report of H. M. Astronomer at the Cape of Good Hope to the Secretary of the Amiralty*, R 423.

— Voir GRANDE-BRETAGNE : HAILSHAM. — Royal Greenwich Observatory.

JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima*, O 254.

AMÉRIQUE.

Argentine.

BUENOS-AIRES. — Academia argentina de geografia : **Anales**.

— Comisión nacional de energià atómica : *Publicaciones* (*Series fisica, quimica; Informe*), P 1342.

— Instituto nacional de tecnologia agropecuaria : *Revista de investigaciones agricolas*, R 848.

— Sociedad cientifica argentina : *Anales*, A 1244.

— Universidad. Facultad de ciencias exactas y naturales : *Contribuciones cientificas* (*Serie geologia*, **zoologia**), U 260.

CORDOBA. — Academia nacional de ciencias : *Miscelánea*.

LA PLATA. — Universidad nacional. Facultad de ciencias fisico-matematicas : *Publicaciones* (*Revista*), P 1345.

— Id. Observatorio astronomico : *Publicaciones* (*Serie astronomica*, O 48; *Serie circular; Separata astronomica*).

SANTA-FÉ. — Universidad nacional del Litoral. Facultad de Ingenieria quimica : *Revista*, R 897.

Brésil.

PÔRTO ALEGRE. — Museu Rio-Grandense de ciencias naturais : *Iheringia* (*Botanica Zoologia*, I 78).

RIO-DE-JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais*, A 1150.

— Laboratorio bromatologico : *Arquivos de bromatologia*, A 2493.

SAO PAULO. — Universidade. Faculdade de higiene e saúde pública : *Arquivos*, A 2486.

— Id. Faculdade de medicina veterinaria : *Revista*, R 745.

— Id. Instituto astronômico e geofisico : *Anuario do Observatorio de S. Paulo*, A 1944[1].

Canada.

MONTRÉAL. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A.C.F.A.S.*, A 1207.

— Université : *Annuaire général*, U 325.

— Id. Institut de botanique : *Contributions*, C 1464.

— Id. Service de biogéographie : *Bulletin*, B 2108.

OTTAWA. — Department of mines and technical Survey : *Annual Report*, D 177.

— Id. Geological Survey of Canada : *Bulletin; Economic geology series*, G201; *Memoirs*.

— Dominion Observatory : *Contributions*, D 527; *Publications*, D 528.

— National Museum of Canada : *Botanical Excursion*, *Bulletin* (*Anthropological series; Biological series*), N 189; *Guide book; Natural History Papers*.

VICTORIA. — Dominion astrophysical Observatory : *Contributions*, C 1484; *Publications*, P 1428.

Chili.

CONCEPTION. — Sociedad chilena de quimica : *Boletin*, B 1067.

— Sociedad de biologia : *Boletin*, B 1070.

SANTIAGO. — Universidad. Centro de investigaciones zoologicas : *Investigaciones zoologicas chilenas*, I 916.

— Id. Facultad de medicina. Instituto de biologia « Juan Noe » : *Biologica* (*Trabajos*), B 713.

VALPARAISO. — Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso*, R 902.

Colombie.

BOGOTA. — Academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista*, R 849.

Cuba.

LA HABANA. — Ministerio de salubridad y asistencia social : *Cuadernos de historia sanitaria*, C 1702.
— Sociedad cubana de ciencias fisicas y matematicas : *Revista*, R 914.
— Sociedad cubana de historia de la medicina : *Revista*, R 915.
— Universidad. Comision de extension universitaria. Departamento de informacion, publicaciones e intercambio cultural : *Vida universitaria*, V 287.
— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia*, K 360.

Dominicaine (République).

CIUDAD TRUJILLO (SAINT-DOMINGUE). — Secretaria de estado de industria y comercio: *Revista*.

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum and Science Service : *Bulletin*, N 518; [*Publications*].
BALTIMORE. — American chemical Society : Voir EASTON.
— Johns Hopkins University : *American Journal of Mathematics*, A 995; *Circular*, J 256 (*Graduate programs*).
BERKELEY. — University of California : *Publications in Botany*, U 378; *in Economics*, U 383; *in Zoology*, U 401.
— Id. Lick Observatory : Voir MOUNT HAMILTON.
BLOOMINGTON. — Indiana University. Goethe Link Observatory : *Publications*, P 1430; *Reprint*, G 462.
BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Dœdalus*, D 10; *Records*.
— University : **Astronomical contributions of Boston University** (Series I and II).
BOULDER. — University of Colorado : *Bulletin*, U 412.
CAMBRIDGE. — Harvard College. Museum of comparative zoology : *Breviora*, B 1528; *Bulletin*, B 2 370.
— Harvard College Observatory : *Annual Report*, A 1707; *Harvard Reprint*, H 108.
CHARLOTTESVILLE. — University of Virginia : *Publications of the Leander Mc Cormick Observatory*, P 1436.
CHICAGO. — American Association for medical-physical Research : *The Journal of medical-physical Research*.
— Field Museum of Natural History : *Publications (Botanical Series)*.
— Natural History Museum : *Annual Report*, C 703; *Fieldiana* (*Anthropology*; *Botany; Geology; Zoology*), F 245.
— *Bulletin of the atomic scientists*, B 2 251.
— *ETC. A Review of general Semantics*, E 618.
COLUMBUS. — Battelle memorial Institute : *Publications* (U. S. Atomic Energy Commission).

EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, C 644; *Journal*, J 594; *The Journal of organic chemistry* (Baltimore), J 525.

— American Society of mechanical Engineers : *Applied mechanics Reviews*, A 1998.

FREEPORT. — American physical Society : *Physical Review Letters*, P 479.

GAINESVILLE. — University of Florida. Florida State museum : *Bulletin of the Florida State Museum* (*Biological sciences*), B 2 304; *Report of the Director*, F 415.

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Bulletin*, N 507.

IOWA-CITY. — State University of Iowa : *Studies in Engineering Bulletin*, U 437.

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *The Physical Review*, P 478.

LEMONT (ILLINOIS). — Argonne National Laboratory : [*Publications*].

LOS ALAMOS. — University of California. Los Alamos scientific Laboratory : [*Publications*].

MADISON. — Wisconsin Academy of sciences, arts and letters : *Transactions*, T 748.

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club. *Castanea* (*Journal*), C 374.

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Bulletin*, L 302.

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical Journal*, A 2 669.

— Yale University : *Publications in anthropology*, Y 34.

— *American Journal of Science*, A 1020.

NEW ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane Studies in zoology*, T 1004.

NEW YORK. — Academy of Sciences : *Annals*, A 1551; *Transactions*, T 720.

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : Voir LANCASTER.

— American Society of mechanical engineers : Voir EASTON.

— The Pacific science council secretariat. International Geophysical Year : Voir WASHINGTON.

— Wenner-Gren foundation for anthropological research : *Report on the Foundation's activities for the year*, W 130; *Viking Fund Publications in anthropology*, V 329.

OAK RIDGE. — U. S. atomic energy Commission, U 190 : **Nuclear safety**; *Power reactor technology; Reactor core materials; Reactor fuel Processing; Research and development Report.*

— Id. Technical information service : *Nuclear science abstracts*, N 985; [*Publications*], U 190; *Translation series.*

— National Laboratory : [*Publications*].

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Monographs; Notulae naturae*, N 890; *Proceedings*, P 960.

— American philosophical Society : *Memoirs*, M 607; *Proceedings*, P 971; *Transactions*, T 670.

— *Current Contents.*

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Mathematical Reviews*, M 325; *Transactions*, T 666.

READING. — *Addison-Wesley Newsletter*, A 488.

SAN FRANCISCO. — California Academy of Sciences : *Proceedings*, P 989; *Annual Report*, C 108.

SEATTLE. — History of science Society : *Isis*, I 996.

STANFORD. — University : *Publications (geological sciences)*, S 1316.

— Id. Natural history Museum : *Contributions from the Dudley Herbarium*, C 1485.

TROY. — Rensselaer polytechnic Institute : *Bulletin; Rensselaer Report.*

UPTON. — Brookhaven national Laboratory : *Progress report nuclear engineering department; Quarterly progress report*, B 1697 [*Publications*].

WASHINGTON. — Atomic energy Commission : [*Publications*], U 190.

— American chemical Society : Voir EASTON.

— Carnegie Institution. Department of terrestrial magnetism : *Annual report of the director*, C 331; *List of publications*, C 277.

— Department of Agriculture : *Agriculture information bulletin*, U 200; *Farmers' bulletin*, F 120; *Leaflet*, U 210; *Technical bulletin*, U 217.

— Id. Agricultural marketing Service : *The agricultural situation*, A 664.

— Id. Agricultural research Service and Soil conservation Service : *Production Research Report.*

— Id. Soil Conservation service : *Soil conservation*, S 1012; *Soil survey*, S 1017.

— Department of Commerce. National Bureau of Standards : *Circular*, N 150.

— Id. Weather Bureau : *Monthly Weather Review*, M 1494.

— Department of the Interior. Fish and Wildlife Service : *Commercial Fisheries Review*, C 1169.

— Id. Geological Survey : *Bulletin*, G 196; *Professional Paper*, G 215; *Publications; Suggestions to authors of the reports; Water Supply Paper*, G 216.

— National Academy of Sciences : *Biographical memoirs*, B 703; *Proceedings*, P 1046.

— Id. U. S. National Committee for the International Geophysical Year : *IGY Bulletin.*

— Id. National Research Council : *Publications.*

— U. S. Naval Observatory : *Circular*, U 235; *Reprint.*

— Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical Almanac*, A 937.

— Smithsonian Institution : *Smithsonian miscellaneous Collections*, S 901.

— Id. Astrophysical Observatory : *Smithsonian contributions to astrophysics*, S 897.

— Id. U. S. National Museum : *Annual Report*, U 232; *Bulletin*, U 233; *Proceedings*, P 1093.

YONKERS. — Boyce Thompson Institute for plant research : *Contributions*, C 1471.

Mexique.

MEXICO. — Academia nacional de ciencias (ancienne Société scientifique Antonio Alzate) : *Memorias y revista*, M 693.

— Comision nacional de energia nuclear : [*Publications*].

— Sociedad mexicana de historia natural : *Revista*, R 924.

— Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Anales*, A 1273; *Paleontologia mexicana;* [*Publications*].

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas*, A 448.

— Institut français d'études andines : *Travaux*, T 777.
— Sociedad nacional de mineria y petroleo : *Boletin*, B 1085.
— Universidad nacional mayor de San Marcos. Facultad de ciencias : *Revista de ciencias*, R 777.

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de ingenieria y agrimensura. Instituto de matematica y estadistica : *Publicaciones*, P 1359.
— Fundacion procardias : *Sistole*, S 770.

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana*, A 255.
— Colegio de ingenieros de Venezuela : *Revista*, R 1002.
— Fundacion Venezolana para el Avance de la Ciencia : *Funda VAC, Boletin informativo.*
— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion*, A 2358.
— Museo de ciencias naturales : *Boletin*, B 1163.
— Sociedad Latino-Americana de anatomia patologica : *Revista latino-americana de anatomia patologica.*
— Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias. Escuela de biologia : *Acta biologica Venezuelica*, A 239.
MARACAÏBO. — Sociedad Medico-Quirurgica del Zulia : *Revista.*
— Universidad del Zulia : **Revista (Segunda Epoca)**, C 832.

OCÉANIE.

Australie.

ADÉLAÏDE. — Institute of medical and veterinary science : *Annual report of the Council*, I 647.
— University : *The australian Journal of experimental Biology and medical science*, A 2855.
BRISBANE. — University of Queensland : *Papers* (*Department of Botany*, U 517; **of Dentistry**; *of Geology*, U 519).
CANBERRA. — Australian National University : *Annual Report.*
— Division of national mapping. Department of national development : *Australian antarctic territory* (*cartes*).
MELBOURNE. — National Museum of Victoria : *Memoirs*, M 645.
SYDNEY. — Observatory : *Astrographic Catalogue* 1900.0 (*Sydney Section*), A 2660; *Melbourne astrographic Catalogue; Papers.*
— Royal Society of New South Wales : *Journal and Proceedings*, J 288.

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information Bulletin*, P 36; *Review of publications.*
— Pacific science Council. Committee for the International Geophysical Year : Voir WASHINGTON.

Indonésie.

BOGOR. — Herbarium Bogoriense. Kebun Raya Indonesia : *Reinwardtia*, R 336.
— Museum zoologicum Bogoriense : *Treubia*, T 808.
DJAKARTA. — Council for sciences of Indonesia (Madjelis ilmu pengetahuan Indonesia) : *Indonesian Abstracts; Laporan kongres ilmu pengetahuan nasional pertama.*

Nouvelle-Calédonie.

NOUMÉA. — Service des Mines et de la Géologie : **Bulletin géologique de la Nouvelle-Calédonie.**

FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 250.

JANVIER-JUIN 1960.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Pages.

I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Logique mathématique.

Pages.

Arithmétique.

Théorie des nombres.

Algèbre.

Topologie.

Analyse mathématique.

Géométrie

Analyse appliquée.

Calcul des probabilités.

Statistique mathématique.

II. — MÉCANIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Mécanique.

Mécanique physique.

Mécanique appliquée.

III. — ASTRONOMIE.

Astronomie.

IV. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION.

Géographie et navigation.

Géophysique.

V. — (A). PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Physique théorique.

V. — (B). PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Métrologie.

Chaleur.

Optique.

Physique des solides.

Physique corpusculaire.

VI. — CHIMIE PHYSIQUE, CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE, CHIMIE BIOLOGIQUE.

Chimie physique.

Chimie organique.

VII. — GÉOLOGIE. MINÉRALOGIE, PHYSIQUE DU GLOBE, PALÉONTOLOGIE.

Géologie.

Paléontologie.

VIII. — BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Physiologie végétale.

Biologie végétale.

IX. — ZOOLOGIE, BIOLOGIE ANIMALE, GÉNÉTIQUE.

Zoologie.

Histologie.

Biologie.

Génétique.

X. — BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Biophysique.

Biochimie.

XI. — ÉCONOMIE RURALE ET ART VÉTÉRINAIRE.

Économie rurale.

XII. — MÉDECINE ET CHIRURGIE, PATHOLOGIE.

Pathologie.

Médecine.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Comités.

Commissions.

Congrès.

Ouvrages.

Présentations.

Prix.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

MM. Pages.

A

G

I

J

GAUTHIER-VILLARS & Cie,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

159086-61

Imprimé en France.